

Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Hugo Sérgio Pitães Figueiredo

Reutilização Catalítica de Biossorventes Suportados em Zeólitos

Mestrado em Biotecnologia - Engenharia de Bioprocessos

Trabalho efectuado sob a orientação da
Doutora Maria Teresa Tavares
Doutora Isabel Correia Neves

Abril de 2007

DECLARAÇÃO

Nome: Hugo Sérgio Pitães Figueiredo

Número B.I.: 11787398

Título da Tese: Reutilização Catalítica de Biossorventes Suportados em Zeólitos

Designação do Mestrado: Mestrado em Biotecnologia – Engenharia de Bioprocessos

Ano de conclusão: 2007

Orientadores: Dra. Maria Teresa Tavares

Dra. Isabel Correia Neves

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA TESE APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Universidade do Minho, 12 de Abril de 2007

RESUMO

A presença de metais pesados em efluentes industriais constitui um problema ambiental para o qual várias tecnologias têm sido desenvolvidas. No entanto, a recuperação e reutilização dos metais é ainda limitada ou requer custos acrescidos. Neste contexto, o presente trabalho focou o desenvolvimento de um sistema de remoção de metais pesados que permite a reutilização dos metais como catalisadores para a oxidação de compostos orgânicos em fase líquida e gasosa.

O sistema de remoção de metais pesados proposto consiste na associação de uma bactéria, *Arthrobacter viscosus*, com zeólitos sintéticos, o NaY ou o NaX. Estes sistemas foram testados para a remoção de Cr (VI) e Fe (III) em soluções aquosas, em reactor fechado.

A bactéria *Arthrobacter viscosus* reduz o Cr (VI) a estados de oxidação mais baixos, que por sua vez podem permutar no zeólito (ao invés do Cr (VI)). Os valores de *uptake* mais elevados foram de 5 mg_{Cr}/g_{zeólito}. A modificação superficial do NaY em meio alcalino demonstrou ser uma via que possibilita um aumento do desempenho do sistema bactéria – NaY para a remoção do Cr (VI). O *uptake* máximo obtido com um zeólito NaY modificado foi de 18 mg_{Cr}/g_{NaY}. A remoção de Fe (III) é atribuída principalmente a permuta iónica no zeólito. Para esta espécie, o *uptake* mais elevado foi de 52 mg_{Fe}/g_{zeólito}.

A reutilização catalítica dos zeólitos contendo metal (crómio ou ferro) foi feita em duas vertentes. Na primeira, procedeu-se ao desenvolvimento de catalisadores para fase líquida. Para tal, imobilizaram-se complexos metálicos no interior dos zeólitos recolhidos dos ensaios de bio sorção de Cr (VI) e Fe (III). As várias técnicas analíticas demonstraram que há imobilização de complexos de Fe e Cr nos zeólitos, sem alteração da estrutura e morfologia dos últimos.

A segunda vertente estudada foi a catálise em fase gasosa. Para tal, foi realizada a oxidação catalítica de um composto orgânico volátil, o 1,2–diclorobenzeno. Apenas foram testados os zeólitos contendo crómio e os resultados demonstraram que a presença deste metal no NaY e NaX (possibilitada pela redução promovida pela bactéria *Arthrobacter viscosus*) melhora a eficiência do zeólito, quer em termos de conversão total do 1,2–diclorobenzeno, como na selectividade para o CO₂, o produto de oxidação menos tóxico.

ABSTRACT

Heavy metal contaminated effluents present an environmental problem for which many technologies have been developed. Recovery of the removed metals is still limited or costly. The aim of the present work is the development of an heavy metal treatment system that allows the recovery of the metal as catalysts for the oxidation of organic compounds in both liquid and gas phase reactions.

The proposed system results from the combination of a bacteria, *Arthrobacter viscosus*, with synthetic zeolites NaY or NaX. The system was tested for the removal of aqueous Cr (VI) and Fe (III) in batch reactors.

The *Arthrobacter viscosus* bacterium promotes the reduction of Cr (VI) to lower valence states that can perform ionic exchange with the cations present inside the zeolite (unlike the Cr (VI) species). The highest uptake achieved was 5 mg_{Cr}/g_{zeolite}. Surface treatment of NaY zeolite in alkaline medium proved to be a way for increasing the system's performance for the removal of Cr (VI). The highest uptake achieved with treated NaY zeolite was 18 mg_{Cr}/g_{zeolite}. Iron removal is mainly promoted by ionic exchange in the zeolite. The highest uptake achieved for Fe (III) was 52 mg_{Fe}/g_{zeolite}.

The reuse of the chromium and iron containing zeolites was conducted in two different paths. The first of them was the development of catalysts for liquid phase reactions. The immobilization of metal complexes was conducted inside the zeolites recovered from biosorption studies. Analytical data demonstrate the immobilization of chromium or iron complexes, without modification of the zeolitic matrix.

The other path for metal reuse explored was the gas phase oxidation reaction of a volatile organic compound, 1,2-dichlorobenzene. Only Cr containing zeolites were tested and results showed that the presence of this metal in the NaY and NaX structure (promoted by the bacteriological action) improved the catalytic performance of these zeolites, both in total conversion of 1,2-dichlorobenzene and selectivity towards CO₂, the least toxic reaction product.

ÍNDICE

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vii
Índice	xix
Índice de figuras	xi
Índice de tabelas	xv
Abreviaturas utilizadas	xvii
Capítulo 1 – Introdução	1
1. Fundamentos Teóricos	6
1.1 Zeólitos	6
1.2 Adsorção e Permuta Iónica	12
1.3 Catálise	15
1.3.1 Métodos de imobilização de compostos em zeólitos	17
1.4 Metais estudados: breve descrição do crómio e do ferro	21
1.4.1 Crómio (Cr)	21
1.4.2 Ferro (Fe)	22
1.4.3 Legislação imposta aos metais crómio e ferro nas águas residuais e de consumo humano	22
1.5 Métodos de tratamento de efluentes contendo metais pesados	23
1.5.1 Precipitação	23
1.5.2 Electrólise	24
1.5.3 Adsorção	24
1.5.4 Permuta Iónica	25
1.5.5 Processos membranares	25
1.5.6 Biossorção	27
1.6 <i>Arthrobacter viscosus</i>	30
1.6.1 Utilização da bactéria <i>Arthrobacter viscosus</i> em biossorção	30
Capítulo 2 – Técnicas Analíticas	35
2.1 Técnicas Espectroscópicas	37
2.1.1 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	37
2.1.2 Espectroscopia de Ultravioleta–visível (UV-Vis)	40

2.1.3 Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS) e de Emissão Atômica (AES)	43
2.2 Técnicas de análise superficial	45
2.2.1 Difracção de raios-X (XRD)	45
2.2.2 Microscopia de Varrimento Electrónico (SEM)	48
2.3 Técnicas de Análise Térmica	51
2.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Termogravimétrica Diferencial (DTG)	51
Capítulo 3 – Trabalho Experimental	55
3.1 Estudos de Biossorção de Crómio e Ferro	57
3.1.1 Suportes sólidos utilizados	56
3.1.2 Preparação dos suportes sólidos	57
3.1.3 Preparação do inóculo para os ensaios de biossorção	58
3.1.4 Realização das isotérmicas de adsorção de Cr (VI) e Fe (III)	59
3.1.5 Ensaio de tratamento superficial ao zeólito NaY	62
3.1.6 Recuperação de amostras sólidas a partir das soluções	63
3.1.7 Notação e nomenclatura utilizadas nas amostras de zeólitos	63
3.2 Estudos de Imobilização de Complexos Metálicos	64
3.2.1 Procedimento geral utilizado na imobilização de complexos de crómio e ferro	64
3.2.2 Preparação dos complexos metálicos na forma livre	66
3.3 Ensaios de Catálise em Fase Gasosa	67
3.4 Preparação de amostras e condições instrumentais das técnicas analíticas	68
Capítulo 4 – Estudos de Biossorção de Crómio e Ferro	71
4.1 Resultados Experimentais do Estudo de Biossorção de Cr (VI)	73
4.1.1 Biossorção de Cr (VI) em suportes de zeólito NaY	73
4.1.2 Biossorção de Cr (VI) em suportes de zeólito NaX	80
4.2 Biossorção de Cr (VI) em suportes de zeólito NaY modificado	85
4.2.1 Modificação superficial do zeólito NaY	85
4.2.2 Biossorção de Cr (VI) em suporte de zeólito modificado NaY _A	88
4.2.3 Biossorção de Cr (VI) em suportes de zeólito NaY _B	92
4.3 Resultados Experimentais do Estudo de Biossorção de Fe (III)	97
4.3.1 Biossorção de Fe (III) em suportes de zeólito NaY	97
4.3.2 Biossorção de Fe (III) em suporte de zeólito NaX	102
4.4 Conclusões do estudo de biossorção de crómio e ferro	105
Capítulo 5 – Estudos de Imobilização de Complexos Metálicos	107

5.1 Síntese e caracterização dos ligandos utilizados	109
5.2 Síntese dos complexos de crómio e ferro	111
5.3 Imobilização de Complexos de Crómio e Ferro em Zeólitos NaY e NaX	116
5.3.1 Caracterização dos suportes CrNaY 100, CrNaX 100 e FeNaY 100	116
5.3.2 Imobilização de complexos de crómio em zeólitos NaY e NaX	119
5.3.3 Imobilização de complexos de Fe em zeólitos NaY	124
Capítulo 6 – Estudos de Catálise em Fase Gasosa	129
Capítulo 7 – Conclusão	135
Bibliografia	141
Anexos	147

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1: Organização do trabalho nos vários capítulos e conteúdos dos mesmos.	5
Fig. 1.2: Estruturas de algumas SBU's (adaptado de Čejka <i>et al.</i> , 2005).	9
Fig. 1.3: Esquema da estrutura FAU, composta por cavidades sodalite e duplos prismas hexagonais. Os vértices representam átomos T (Si ou Al) e as arestas representam pontes de oxigénio existentes entre os últimos (T–O–T).	9
Fig. 1.4: À esquerda, a célula unitária de um zeólito do tipo FAU. À direita, um exemplo do arranjo cristalino por conjugação de várias células unitárias.	10
Fig. 1.5: Dimensões relativas dos poros e cavidades da sodalite (círculo menor) e da supercavidade (círculo maior).	10
Fig. 1.6: Adsorção isotérmica de um adsorbato por dois adsorventes distintos.	13
Fig. 1.7: Centro ácido de Brönsted, gerado numa estrutura zeolítica.	16
Fig. 1.8: a) substituição isomórfica de um metal “M” na matriz zeolítica e b) mecanismo de permuta iónica de um metal M^* com os catiões Na^+ de um zeólito.	18
Fig. 1.9: Imobilização de um composto de coordenação numa cavidade zeolítica.	19
Fig. 1.10: Reacção de oxidação catalítica do fenol, produzindo hidroquinona (à esquerda) e catecol (à direita).	20
Fig. 1.11: Esquema de uma célula de electrodiálise.	27

Fig. 1.12: Mecanismos de imobilização celular, segundo Le Cloirec <i>et al.</i> (2003).	31
Fig. 2.1: Modos vibracionais possíveis numa molécula.	38
Fig. 2.2: Sequência de instrumentos presentes num espectrofotómetro FTIR.	38
Fig. 2.3: Esquema do funcionamento de um interferómetro de Michelson.	39
Fig. 2.4: Espectro infravermelho do zeólito NaY apresentando as regiões de vibração de deformação do anel duplo (1), estiramento simétrico e assimétrico das ligações T–O–T (2) e dos grupos T–OH (3).	40
Fig. 2.5: Transições electrónicas possíveis para electrões do mesmo nível e comparação das respectivas energias associadas.	41
Fig. 2.6: Esquema da sequência de componentes de um espectrofotómetro UV-Vis de duplo feixe.	43
Fig. 2.7: Esquema de um espectrofotómetro de AAS com atomização por chama. Os componentes assinalados com (a) e (b) são, respectivamente, o nebulizador e o queimador laminar.	44
Fig. 2.8: Esquema da difracção de raios-X de uma radiação incidente, com interferência construtiva dos fotões difractados.	45
Fig. 2.9: Difractograma do zeólito NaY apresentando os índices de Miller 533, 642 e 555. A posição do pico de difracção do padrão interno quartzo é assinalado por “Q”.	47
Fig. 2.10: Esquema de um difractómetro de raios – X, mostrando o posicionamento relativo do porta-amostras, fonte e detector.	48
Fig. 2.11: Efeitos da colisão de um feixe de electrões na superfície de um material condutor.	49
Fig. 2.12: Esquema do funcionamento de um microscópio de SEM.	50
Fig. 2.13: Curva TGA com ocorrência dos diferentes fenómenos térmicos, indicados na legenda.	52
Fig. 2.14: Curvas TGA (preto) e DTG (vermelho) mostrando os fenómenos possíveis. As temperaturas assinaladas (T_1 e T_2) correspondem a máximos ou mínimos da curva DTG.	53
Fig. 2.15: Curvas TGA (preto) e DTG (vermelho) de um pormenor de uma curva de degradação com duas etapas sobrepostas.	53
Fig. 2.16: Esquema do funcionamento de um analisador TGA.	54
Fig. 3.1: Diagrama da temperatura em função do tempo, durante a calcinação.	58
Fig. 3.2: Montagem experimental para o tratamento do zeólito NaY.	62
Fig. 3.3: Estruturas dos ligandos utilizados: (da esquerda para a direita) 6-etoxi-3-cloropiridazina, 6-metoxi-3-cloropiridazina e 6-piperidino-3-cloropiridazina.	64

Fig. 3.4: Ligando 6–etoxi–3–cloropiridazina.	66
Fig. 4.1: Esquema da variação da cor das várias soluções no final do ensaio.	73
Fig. 4.2: Dependência de C/C^0 no tempo, para as várias soluções de Cr utilizadas no estudo.	74
Fig. 4.3: Espectros UV-Vis de soluções de $K_2Cr_2O_7$ (“solução de Cr (VI)”) e de $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ (“solução de Cr (III)”), de concentrações $10 \text{ mg}_{Cr}/L$, e da solução “A”, referente à solução final obtida após bioissorção, cuja concentração inicial era de $10 \text{ mg}_{Cr}/L$.	75
Fig. 4.4: Evolução dos valores de pH nas soluções utilizadas no estudo de bioissorção. Os valores de pH iniciais referem-se às soluções – mãe de dicromato de potássio, prévias à adição de biomassa e/ou zeólito.	76
Fig. 4.5: Aplicação dos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich.	78
Fig. 4.6: Dependência de C/C^0 no tempo para as várias soluções de Cr utilizadas, na bioissorção em suporte de zeólito NaX.	80
Fig. 4.7: Evolução dos valores de pH nas soluções utilizadas no estudo de bioissorção. Os valores de pH iniciais referem-se às soluções – mãe de dicromato de potássio, sem adição de biomassa ou zeólito.	81
Fig. 4.8: Aplicação dos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich.	83
Fig. 4.9: Imagens de microscopia SEM do NaY calcinado, NaY_A e NaY_B (da esquerda à direita, respectivamente). A ampliação é de 5000 x.	85
Fig. 4.10: Padrões de difracção do NaY calcinado e do NaY após tratamento (NaY_A e NaY_B).	86
Fig. 4.11: Dependência de C/C^0 no tempo das várias soluções de Cr utilizadas, na bioissorção suportada em NaY_A .	88
Fig. 4.12: Variação do pH nas soluções de Cr. O pH inicial refere-se às soluções – mãe de crómio.	89
Fig. 4.13: Ajuste dos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich.	90
Fig. 4.14: Ajuste dos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich, após rejeição de um ponto experimental.	91
Fig. 4.15: Dependência de C / C^0 no tempo para a bioissorção de Cr (VI) em suporte de no zeólito NaY_B .	93
Fig. 4.16: Valores de pH final das soluções de Cr. Os valores de pH inicial não foram registados.	93
Fig. 4.17: Aplicação dos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich.	94

Fig. 4.18: Dependência de C/C^0 no tempo para as várias soluções de ferro utilizadas.	97
Fig. 4.19: Valores de pH inicial e final para as várias soluções estudadas.	98
Fig. 4.20: Dependência de C/C^0 no tempo, obtidas para o ensaio complementar ao estudo de bioadsorção de ferro em suportes de zeólito NaY.	99
Fig. 4.21: Aplicação dos modelos linearizados de adsorção de Langmuir e Freundlich.	100
Fig. 4.22: Concentrações iniciais e finais de sódio obtidas para as várias soluções de Fe ensaiadas. O ponto inicial refere-se à 1ª amostra recolhida ($t = 0$ horas) e não à concentração de sódio na solução mãe.	100
Fig. 4.23: Dependência de C/C^0 no tempo para as várias soluções de Fe utilizadas.	102
Fig. 4.24: Valores de pH inicial e final para as várias soluções.	103
Fig. 4.25: Aplicação dos modelos linearizados de adsorção de Langmuir e Freundlich.	103
Fig. 4.26: Concentrações de sódio iniciais e finais, para as várias soluções de Fe estudadas. O ponto inicial refere-se à 1ª amostra recolhida ($t = 0$ horas) e não à concentração de sódio na solução mãe.	104
Fig. 5.1: Esquema da síntese dos diferentes ligandos.	109
Fig. 5.2: Espectros UV-Vis dos vários ligandos utilizados, a concentrações de 50 mg/L, em éter dietílico.	110
Fig. 5.3: Espectros de infravermelho dos diferentes ligandos.	110
Fig. 5.4: Curvas de degradação térmica dos diferentes ligandos, obtidas por TGA.	111
Fig. 5.5: Comparação dos espectros FTIR do ligando 3-etoxi-6-cloropiridazina e do complexo de Cr (III) recolhido. A seta indica a banda a 1587 cm^{-1} .	112
Fig. 5.6: Comparação TGA-DTG do complexo formado, ligando puro e contra-íão (NaTFB).	112
Fig. 5.7: Comparação dos espectros FTIR do ligando 3-cloro-6-etoxipiridazina e do composto obtido. À direita encontra-se o espectro FTIR do dicromato de potássio. As setas indicam as bandas a 950 e 750 cm^{-1} .	113
Fig. 5.8: Comparação TGA - DTG do composto formado, ligando puro e contra-íão (NaTFB).	114
Fig. 5.9: Comparação dos espectros FTIR do ligando 3-etoxi-6-cloropiridazina e do composto obtido.	114
Fig. 5.10: Comparação TGA-DTG do composto formado, ligando puro e contra-íão (NaTFB).	115
Fig. 5.11: Espectros FTIR do CrNaY 100 antes e após calcinação, e do extracto seco da bactéria <i>Arthrobacter viscosus</i> .	117

Fig. 5.12: Difractogramas de raios-X do CrNaY 100 calcinado e do NaY comercial.	118
Fig. 5.13: Espectro UV-Vis da solução recolhida da extracção sólido-líquido para a síntese do completo [Cr-PyMe] no zeólito CrNaY 100.	119
Fig. 5.14: Espectros infravermelho do CrNaX 100, antes e após imobilização de complexos de crómio. À direita, uma aplicação com sobreposição do espectro do NaX. A seta indica a banda a 1385 cm^{-1} .	120
Fig. 5.15: Difractogramas do zeólito NaY e do complexo CrPyMe imobilizado em CrNaY 100.	121
Fig. 5.16: Curvas TGA e DTG obtidas para amostras de CrNaX 100 antes e após imobilização de complexo de crómio.	121
Fig 5.17: Espectros UV-Vis das soluções de extracção da síntese <i>in-situ</i> de complexos de Fe-PyEt (à esquerda) e de Fe-PyP (à direita).	124
Fig. 5.18: Espectros de infravermelho do complexo [FePyEt]NaY (à esquerda) e [FePyP]NaY (à direita), comparados com o zeólito FeNaY 100.	125
Fig. 5.19: Comparação dos difractogramas dos complexos [FePyEt]NaY (à esquerda) e [FePyP]NaY (à direita) com o zeólito FeNaY 100.	125
Fig. 5.20: Curvas TGA-DTG obtidas para o complexo [FePyP]NaY.	126
Fig. 5.21: Estruturas possíveis para as diferentes estequiometrias de coordenação Fe:Ligando.	127

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1.1: VMA e VMR de Cr e Fe em águas de consumo humano, e VLE de Cr e Fe para descarga de águas residuais na legislação nacional.	23
Tabela 3.1. Dados das soluções de crómio utilizadas.	60
Tabela 3.2. Dados das soluções de ferro utilizadas.	61
Tabela 3.3: Combinações de ligando/suporte estudadas.	65
Tabela 3.4: Massas das diferentes misturas reaccionais para a síntese de complexos metálicos.	66
TABELA 3.5: Condições experimentais de análise aos elementos crómio e ferro por EAA.	69

TABELA 4.1: Valores de remoção e <i>uptake</i> no final do ensaio e respectivos valores máximos registados.	77
TABELA 4.2: Parâmetros dos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich.	78
TABELA 4.3: Quantificação dos elementos Si, Na, Al e Cr para as amostras sólidas recolhidas.	79
TABELA 4.4: Remoções, <i>uptake</i> finais e valores máximos respectivos registados.	82
TABELA 4.5: Parâmetros dos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich.	83
TABELA 4.6: Quantificação dos elementos Si, Na, Al e Cr para as amostras sólidas recolhidas.	84
TABELA 4.7: Parâmetros de malha médios (A_0) e respectivos desvios-padrão (σ_{A0}), razões Si/Al de rede e cristalinidades relativas ao NaY, por interpretação dos dados de XRD apresentados na fig. 4.10.	86
TABELA 4.8: Comparação das razões Si/Al de rede e totais.	87
TABELA 4.9: Valores de remoção final, <i>uptake</i> final e <i>uptake</i> máximos registados.	89
TABELA 4.10: Parâmetros dos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich.	91
TABELA 4.11: Quantificação dos elementos Si, Na, Al e Cr para as algumas amostras sólidas recolhidas.	92
TABELA 4.12: Valores de remoção final, <i>uptake</i> final e <i>uptake</i> máximos registados.	94
TABELA 4.13: Parâmetros dos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich.	95
TABELA 4.14: Quantificação dos elementos Si, Na, Al e Cr para algumas amostras sólidas recolhidas.	95
TABELA 4.15: Valores de remoção, <i>uptake</i> e quantidades de Fe presente em cada solução (volume de 150 mL).	98
TABELA 4.16: Valores de remoção, <i>uptake</i> e quantidades de Fe presente em cada solução (volume de 150 mL).	102
TABELA 5.1: Análise química elementar efectuada aos suportes ensaiados.	118
TABELA 5.2: Variações de massa e respectivas temperaturas “onset” registadas para a degradação dos complexos de Cr imobilizados nos vários suportes, para os diferentes ligandos.	122
TABELA 5.3: Resultados da análise elementar e comparação de alguns parâmetros para amostras da imobilização de CrPyP e CrPyMe em CrNaY 100.	123
TABELA 5.4: Variações de massa e respectivas temperaturas “onset” registadas para a degradação dos complexos de Fe imobilizados nos vários suportes, para os diferentes ligandos.	126

TABELA 5.5: Resultados da análise elementar e comparação de alguns parâmetros para as amostras da imobilização dos complexos FePyEt e FePyP em zeólito FeNaY 100.	127
Tabela 5.6: Comparação entre as razões molares Fe:N para as diferentes estequiometrias propostas e as obtidas por análise elementar.	128
TABELA 6.1: Conversão total e conversão para CO ₂ da oxidação do 1,2–diclorobenzeno, catalizada pelos diferentes suportes zeolíticos.	131

ABREVIATURAS UTILIZADAS

FAU – código de 3 letras da *International Zeolite Association* para a estrutura cristalina do tipo faujasite.

EPS – (do inglês *Extracellular Polysaccharides*) Polissacarídeos Extra-Celulares

SBU – (do inglês *Secondary Building Unit*) Unidade de Construção Secundária.

VMR – Valor Máximo Recomendável

VMA – Valor Máximo Admissível

FTIR – (Espectroscopia de) Infravermelho com Transformada de Fourier

UV-Vis – (Espectroscopia de) Ultravioleta-Visível

XRD – Difracção de Raios-X

AAS – Espectroscopia de Absorção Atômica

ICP-AES – Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma de Indução Acoplada

SEM – Microscopia de Varrimento Electrónico

TGA – Análise TermoGravimétrica

DTG – Análise TermoGravimétria Diferencial

DO – Densidade Óptica

PyMe – (composto) 6-metoxi-3-cloropiridazina

PyEt – (composto) 6-etoxi-3-cloropiridazina

PyP – (composto) 6-piperidino-3-cloropiridazina

NaTFB – (composto) – TetraFenilBorato de Sódio

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

CAP. 1 INTRODUÇÃO

A contaminação de águas e solos com metais pesados é actualmente um dos maiores problemas ambientais. Uma das principais fontes deste tipo de contaminação é a emissão de efluentes industriais contendo quantidades elevadas de metais pesados em rios, lagos e lençóis freáticos. Estes metais são tóxicos e, acumulados pelos seres vivos, criam um factor de risco ambiental na cadeia alimentar.

É inegável o esforço que tem sido conduzido no desenvolvimento de tecnologias que permitam reduzir as emissões, bem como para remediar contaminações por metais pesados. No entanto, os actuais métodos de tratamento apresentam algumas limitações de aplicação. Um dos grandes problemas das tecnologias de tratamento é a dificuldade de regeneração ou reutilização dos metais removidos, que nem sempre é possível ou economicamente viável (Mavrov *et al.*, 2004). A regeneração reduziria o dispêndio de recursos naturais, e minimizava o armazenamento das lamas tóxicas resultantes dos processos de tratamento.

Das diferentes tecnologias que são desenvolvidas actualmente, a biossorção tem ganho notoriedade no capítulo da remediação de águas contaminadas com metais pesados (Gavrilescu, 2004). O recurso à biomassa de natureza diversa é economicamente atraente e possibilita recuperação dos metais removidos. Por outro lado, a remoção de iões metálicos por recurso a permuta iónica em zeólitos é cada vez mais referenciada como uma tecnologia limpa de recuperação de metais (Bailey *et al.*, 1999, Babel *et al.*, 2003).

Neste sentido, o objectivo deste trabalho foi estabelecer uma ponte entre as duas tecnologias referenciadas tendo em vista uma posterior reutilização dos suportes com metais em catálise de reacções de oxidação de poluentes orgânicos.

A tecnologia proposta neste trabalho compreende a combinação de uma bactéria, *Arthrobacter viscosus*, e dos zeólitos NaY e NaX. Estes zeólitos são dois dos zeólitos sintéticos mais estudados, actualmente ao dispor (Guisnet *et al.*, 2004). Além da capacidade de remoção de metais, os zeólitos possuem uma grande resistência química e mecânica. Podem portanto fornecer um suporte robusto para a formação de um biofilme de *Arthrobacter viscosus*. Esta bactéria é conhecida pela sua grande capacidade de produção de polissacarídeos extra-celulares (EPS), que lhe permitem a fixação a diferentes superfícies (López *et al.*, 2003). Os zeólitos NaY e NaX foram inicialmente utilizados como suportes para a bactéria sem qualquer tratamento químico. Posteriormente, foi efectuado um tratamento químico de modificação da superfície do

zeólito NaY e foi avaliada a influência deste tratamento no desempenho de bio sorção do sistema combinado NaY_{tratado}–*Arthrobacter viscosus* na remoção de Cr (VI).

O sistema combinado bactéria-zeólito foi avaliado para a remoção de crómio e ferro em soluções aquosas. O crómio é um elemento frequentemente encontrado nos efluentes de várias indústrias, nomeadamente, na indústria têxtil, uma das mais importantes da região norte de Portugal. O ferro é outro elemento comum nos efluentes industriais e tem origem em diversos tipos de indústria.

Os metais crómio e ferro são ainda conhecidos por possuírem actividade catalítica de interesse (Arends & Sheldon, 2001), o que justifica o esforço no estudo de remoção destes metais com vista à sua reutilização catalítica, em fase gasosa ou líquida.

O estudo de reutilização dos metais em catálise líquida não abordou o desempenho catalítico destes, mas sim, a preparação e caracterização dos novos catalisadores obtidos a partir dos suportes de bio sorção carregados com metal. O desenvolvimento destes catalisadores tem como objectivo a reacção de oxidação do fenol e será estudada numa fase posterior.

O estudo de catálise em fase gasosa incidiu na catálise da oxidação de um composto orgânico volátil, o 1,2-diclorobenzeno, com recurso às matrizes zeolíticas recolhidas após bio sorção de Cr (VI). O 1,2-diclorobenzeno é um precursor de duas classes de compostos mais perigosos, as dibenzodioxinas e os dibenzofuranos, gerados em grande quantidade na incineração de lixo urbanos (Krishnamoorthy *et al.*, 2000). Segundo os mesmos autores, a perigosidade destes compostos é elevada, obrigando a que os estudos à escala laboratorial recorram a moléculas-modelo, tais como cloro-benzenos, para prever actividades catalíticas de degradação das moléculas mais tóxicas.

A estrutura de apresentação desta tese compreende um total de 7 capítulos. O diagrama da figura 1.1 ilustra a organização e os conteúdos dos vários capítulos.

Cap.1: Introdução	Cap.2: Técnicas Analíticas Cap.3: Trabalho Experimental	Cap.4: Resultados: Estudos de Biossorção	Cap.5: Resultados: Estudos de Imobilização de Complexos Metálicos Cap.6: Resultados: Estudos de Catálise em Fase Gasosa	Cap.7: Conclusão
Fundamentos Teóricos sobre o trabalho	Execução prática do trabalho e fundamentos directamente relacionados	Apresentação e discussão dos resultados do estudo de biossorção (Cap. 4) e dos estudos sobre catálise (Cap. 5 e 6)		Apresentação das conclusões do trabalho

Fig. 1.1: Organização do trabalho nos vários capítulos e conteúdos dos mesmos.

1. Fundamentos Teóricos

Nesta secção serão abordados conceitos cujo conhecimento é indispensável à compreensão do trabalho apresentado.

Um conceito transversal a todo o trabalho realizado é o *zeólito*, e será o primeiro conceito a ser desenvolvido. Dada a utilidade destes materiais em *adsorção*, *permuta iónica* e *catálise*, estes temas serão posteriormente detalhados. De seguida descrevem-se os metais *crómio* e *ferro*, bem como algumas das suas propriedades, incluindo a apresentação dos *limites legais* de emissão destes metais actualmente em vigor. Posteriormente, serão detalhados os *métodos de tratamento de águas contaminadas por metais* mais utilizados correntemente, destacando a *bioissorção*, como forma de introduzir a utilização e propriedades da bactéria *Arthrobacter viscosus*.

1.1 Zeólitos

Os zeólitos são uma classe de minerais cuja descoberta foi publicada em 1756 pelo mineralogista sueco Crønsted. O fenómeno que permitiu a sua descoberta está na génese do nome atribuído. Crønsted descobriu que a estilbite (um mineral) libertava água quando aquecida, de uma forma tão vigorosa que originava a ideia de estar em fusão. Por este aspecto, a conjugação das palavras gregas *Zeo* (“ferver”) e *Lithos* (pedra ou rocha) resultou na denominação de zeólito (Pescarmona, 2003).

Na sua definição mais simples, zeólitos são aluminossilicatos perfeitamente cristalinos. É característica a estrutura tridimensional constituída por átomos de Si e Al ligados entre si por pontes de oxigénio. Cada átomo de Si e Al (denominados “átomos T”) está contido num tetraedro, com quatro átomos de oxigénio nos vértices, ou seja, como grupos SiO_4 e AlO_4^- . Cada átomo de oxigénio é partilhado por dois átomos T, resultando numa estrutura contínua. A inclusão de Al na rede resulta num défice de carga, dado que este elemento tem apenas três electrões de valência e estes não são suficientes para balançar a carga total do tetraedro AlO_4^- . Esta carga negativa da estrutura é compensada pela inclusão de catiões, vulgarmente de metais alcalinos e alcalino-terrosos. Estes iões não estão ligados de forma covalente à estrutura,

apresentando mobilidade, e facilmente trocam posições com outros catiões de outras espécies, o que confere aos zeólitos a capacidade de permutarem catiões em solução aquosa.

A fórmula química de um zeólito é do tipo $M_{x/n}[Al_xSi_yO_{2(x+y)}]_p \cdot nH_2O$, em que n indica a carga do catião M . Outra forma de representar a composição química dos zeólitos é em função do teor em óxidos de Si e Al, em fórmulas do tipo $M_{2/n} \cdot Al_2O_3 \cdot zSiO_2 \cdot aH_2O$. Um parâmetro vulgarmente utilizado na descrição da composição química de um zeólito é a razão Si/Al, que, segundo a regra de Löwenstein, assume valores nunca inferiores a 1 (no caso em que $n_{Si} = n_{Al}$, ou seja, o número de átomos de Si iguala o número de átomos de Al). Esta regra estabelece que não é possível a ligação entre dois tetraedros AlO_4^- e, sendo assim, o valor mínimo para Si/Al será o caso limite em que todos os tetraedros SiO_4 se encontram individualmente ligados a tetraedros de AlO_4^- , e vice-versa (Tsitsishvili *et al.*, 1992). O valor máximo de Si/Al não tem limite definido. Nos zeólitos naturais, esse valor situa-se entre 5 a 6 (clinoptilolite, mordenite, ferrierite).

Os primeiros estudos científicos baseados em zeólitos datam de 1840, quando Damour observou que os cristais de zeólitos podiam ser reversivelmente desidratados sem perda da transparência dos cristais. Em 1858, Eichhorn demonstrou a reversibilidade de permuta iónica dos zeólitos (van Bekkum *et al.*, 1991). O desenvolvimento de estudos sobre a síntese hidrotérmica de zeólitos foi o principal motivo de interesse no início do séc. XX. Em geral, os trabalhos iniciais apresentavam lacunas no capítulo da caracterização eficaz dos materiais, muito por culpa do estado de desenvolvimento das técnicas analíticas da época. Somente em meados de 1940 foram publicados os primeiros trabalhos considerados relevantes sobre obtenção de zeólitos por via sintética, por Richard Barrer, que obteve o zeólito sintético equivalente à mordenite, mineral de ocorrência natural (Cundy *et al.*, 2003). Estes trabalhos inspiraram Robert Milton da Linde Division, pertencente à Union Carbide, a desenvolver trabalhos sobre síntese de zeólitos para aplicações diversas. Barrer e Milton são considerados por vários autores como os fundadores da síntese de zeólitos.

Entre 1949 e 1954, a Union Carbide produziu os primeiros zeólitos totalmente sintéticos com interesse comercial – os zeólitos A, X e Y. Estes zeólitos encontraram rapidamente utilização comercial na purificação do ar, separação e secagem de gases, catalisadores de reacções diversas e permutadores de iões. No final dos anos 60 foram descobertos (por síntese) os primeiros zeólitos de elevado teor em sílica, o ZSM-5 e o zeólito Beta. O desenvolvimento posterior permitiu a utilização em diversas aplicações, maioritariamente catalíticas. Além de

catalisadores, os zeólitos foram incluídos na composição de detergentes com a função de removerem fosfatos (zeólito A). De nota, a vertente pró-ambiental foi determinante para o sucesso destes compostos, utilizados no controlo de emissões, degradação catalítica de poluentes e na remoção por permuta iónica de radioisótopos presentes em águas de centrais nucleares. Os zeólitos naturais são também utilizados actualmente em fertilizantes e rações animais, sendo o último o seu mercado mais importante (van Bekkum *et al.*, 1991).

O desenvolvimento que se registou nos anos 80 e 90 foi principalmente direccionado para as condições de síntese zeolítica, formulação de novos materiais, como os aluminofosfatos (APO) e estruturas mesoporosas (zeólito MCM-41), e desenvolvimentos no campo da caracterização estrutural (Cundy *et al.*, 2003). Até à data, já foram sintetizados mais de 130 tipos diferentes de zeólitos, o que quando comparado às cerca de 40 estruturas naturais conhecidas, demonstra bem o progresso na área da síntese zeolítica (Guisnet, 2004).

Como já foi referido, as unidades elementares constituintes dos zeólitos são os tetraedros de SiO_4 ou AlO_4^- . A forma como eles se ligam entre si origina uma multiplicidade de arranjos cristalinos diferentes. Estes arranjos estão catalogados pela IZA – *International Zeolite Association*, cuja Comissão para Estrutura foi fundada em 1977 e é reconhecida pela IUPAC como a autoridade que regulamenta e atribui a nomenclatura das estruturas zeolíticas conhecidas.

As unidades estruturais básicas que determinam o arranjo cristalino final são as chamadas “unidades de construção secundárias” (SBU – *Secondary Building Units*). Na fig. 1.2 é apresentada um pequeno grupo de SBU’s comuns a vários tipos de estruturas zeolíticas:

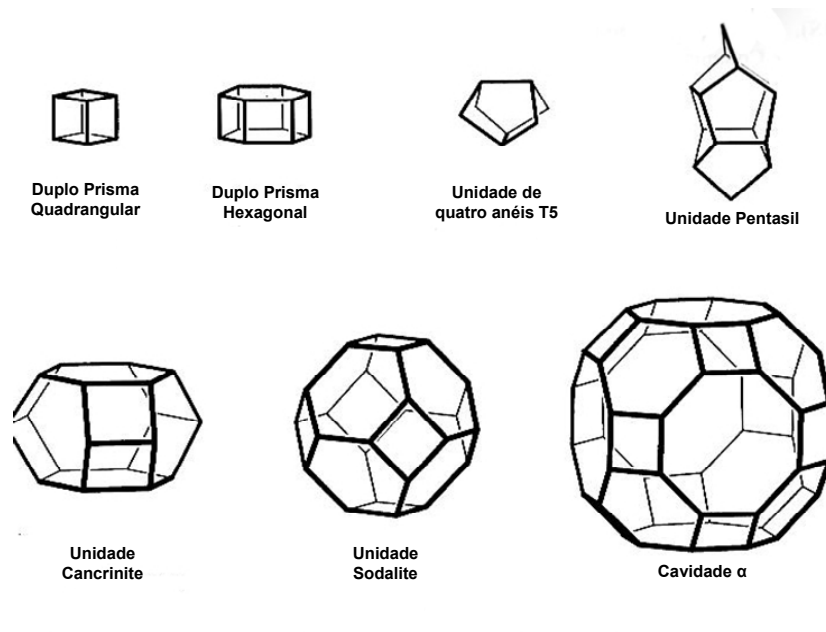


Fig. 1.2: Estruturas de algumas SBU's (adaptado de Čejka *et al.*, 2005).

Os zeólitos estudados no âmbito desta tese (os zeólitos Y e X) apresentam uma estrutura cristalina idêntica, do tipo faujasite (correspondente ao código de 3 letras FAU, atribuído pela IZA). Neste tipo de estrutura é possível identificar duas SBU's distintas, a cavidade sodalite e os duplos prismas hexagonais. A figura 1.3 apresenta uma vista em corte da estrutura FAU, com destaque para a supercavidade central formada pelas SBU's.

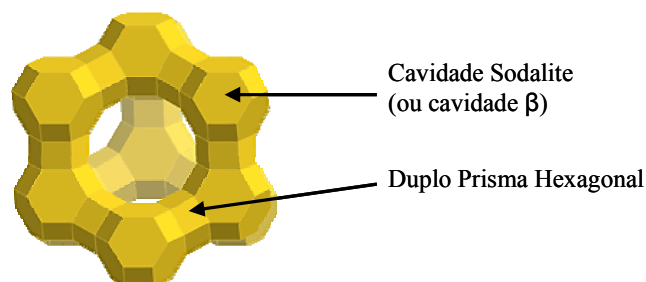


Fig. 1.3: Esquema da estrutura FAU, composta por cavidades sodalite e duplos prismas hexagonais. Os vértices representam átomos T (Si ou Al) e as arestas representam pontes de oxigênio existentes entre os últimos (T–O–T).

A combinação de 8 cavidades sodalite e 8 prismas hexagonais resulta na formação da *célula unitária*. Esta unidade é a estrutura elementar que, por repetição contínua, gera a rede cristalina dos zeólitos do tipo FAU. A figura 1.4 ilustra a forma da célula unitária e da rede cristalina dum zeólito FAU.

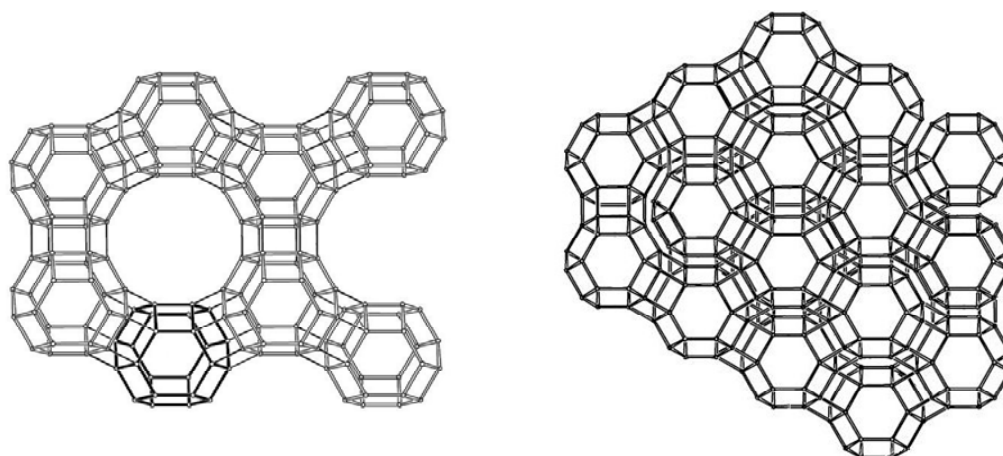


Fig. 1.4: À esquerda, a célula unitária de um zeólito do tipo FAU. À direita, um exemplo do arranjo cristalino por conjugação de várias células unitárias.

A supercavidade central apresenta quatro aberturas (poros) dispostas de forma tetraédrica, com uma largura de poro de 12 átomos T. Enquanto que a cavidade sodalite tem um diâmetro interno de 6,5 Å, a supercavidade tem um diâmetro interno superior, com cerca de 12,5 Å (Figueiredo *et al.*, 1989). A figura 1.5 compara essas diferenças:

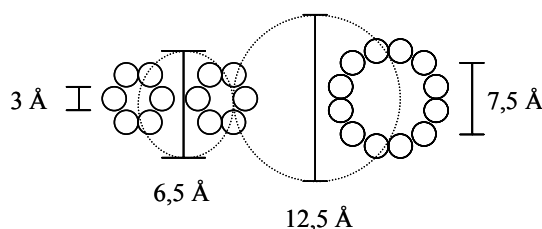


Fig. 1.5: Dimensões relativas dos poros e cavidades da sodalite (círculo menor) e da supercavidade (círculo maior).

A célula unitária destes zeólitos compreende 192 átomos T e a sua fórmula química geral é $[(Ca,Mg,Na_2)_{29}(H_2O)_{240}][Al_{58}Si_{134}O_{384}]$ (Čejka *et al.*, 2005). A sua baixa razão Si/Al antevê uma grande capacidade de permuta iónica, e o seu grande volume vazio (50 %), grande largura de poro de 12 átomos T e o sistema tridimensional gerado pelos canais torna esta estrutura ideal para aplicações de adsorção, permuta iónica e catálise.

Apesar da capacidade de permuta iónica em zeólitos ser conhecida desde o séc. XIX, os primeiros trabalhos sobre a viabilidade de utilização dos mesmos na remediação de recursos hídricos contaminados com metais pesados datam dos anos 70, de acordo com Babel *et al.* (2003). Como tal, vários trabalhos já foram desenvolvidos sobre este assunto. Os zeólitos são frequentemente enunciados como sorventes de baixo custo para metais pesados, como se pode encontrar nos trabalhos de revisão de Babel *et al.* (2003) e Bailey *et al.* (1999). Ainda de acordo

com estes autores, está comprovado que os zeólitos apresentam uma boa capacidade de removerem metais presentes em meios aquáticos, mas somente se estes forem catiónicos. É conhecida a incapacidade de remoção do Cr (VI) por parte dos zeólitos, uma vez que os compostos deste ião são predominantemente aniónicos, tais como o cromato e o dicromato. Da mesma forma que outros autores o indicam, Mier *et al.* (2001) sugerem que o processo ideal de remoção de Cr (VI) por zeólitos terá de envolver a conversão do Cr (VI) em Cr (III), que é permutável. Este trabalho estudou um processo indirecto de remoção de Cr (VI) em solução aquosa.

Uma via de remoção directa de Cr (VI) por zeólitos modificados foi apresentada em 1992 por Santiago *et al.* (referenciado em Bailey *et al.*, 1999). Estes autores conseguiram a adição de cargas positivas ao zeólito pela inclusão de catiões orgânicos com facilidade de ligação à rede zeolítica (em especial, aminas). Por esta via, foi possível a obtenção de *uptakes* máximos de 0,65 mg_{Cr(VI)}/g_{zeólito}, nos zeólitos naturais modificados. Apesar destes valores serem baixos, esta via suscitou interesse, e vários trabalhos semelhantes foram realizados posteriormente. Um trabalho recente publicado por Ghiaci *et al.* (2004) compara os desempenhos de dois zeólitos naturais (ricos em clinoptilolite), dois zeólitos ZSM-5 e um zeólito MCM-41, modificados por inclusão de agentes surfactantes catiónicos, na remoção de Cr (VI) aquoso. Os resultados mostraram que a adição destes agentes surfactantes permitiu a remoção de Cr (VI) pelos zeólitos mencionados, com valores de *uptake* máximos da ordem dos 6 mg_{Cr(VI)}/g_{zeólito}, obtidos para o zeólito MCM-41. No entanto, mesmo que este processo confira capacidade de remoção de Cr (VI), diminui a capacidade de remoção de espécies catiónicas. Como exemplo deste facto, Wingenfelder *et al.* (2005) concluíram que a modificação de zeólitos naturais com aminas conduziu a uma diminuição da capacidade de remoção de cádmio e chumbo (que são catiónicos em solução aquosa). Os autores justificaram esta perda pelo bloqueio dos poros do zeólito por parte das aminas adsorvidas, impedindo assim o acesso dos catiões aos sítios de troca iónica contidos no interior da rede cristalina.

1.2 Adsorção e Permuta Iónica

Os fundamentos da adsorção e permuta iónica serão úteis na interpretação dos resultados da biossorção, posteriormente desenvolvida. Ambos estão igualmente envolvidos no estudo catalítico abordado nesta tese.

A adsorção resulta da interacção entre compostos e superfícies sólidas, promovida pela presença de forças atractivas não compensadas na superfície. Segundo Figueiredo *et al.* (1989), podemos diferenciar duas naturezas de adsorção, a adsorção *física* e a adsorção *química*. Na adsorção física, as forças responsáveis pelo fenómeno são forças de van der Waals, não ocorrendo qualquer alteração química do adsorvido. Na adsorção química, há formação de ligações covalentes entre adsorvente e adsorvido, resultando numa adsorção muito mais forte do que a adsorção puramente física.

Independentemente da sua natureza, a adsorção de moléculas a superfícies é um fenómeno exotérmico. Uma vez que há diminuição da energia livre do sistema, temos $\Delta G < 0$. A perda de graus de liberdade implica que $\Delta S < 0$. Para que se verifique a igualdade

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S \quad (\text{eq. 1.1})$$

o valor de ΔH terá de ser negativo, ou seja, a adsorção será exotérmica.

Como o equilíbrio de adsorção é afectado pela dependência com a temperatura, os estudos de equilíbrio de adsorção necessitam decorrer a temperatura constante – *estudos isotérmicos*. As primeiras abordagens à definição de modelos matemáticos descritivos do equilíbrio de adsorção foram conduzidas por Langmuir e Freundlich, no início do séc. XX, que conduziram estudos de adsorção em carvão activado (Volesky, 2004). Os modelos de adsorção resultam da relação entre o *uptake* (q) e a concentração de soluto no equilíbrio, sendo que o *uptake* é a quantidade de soluto removido por quantidade de adsorvente. O diagrama apresentado na figura 1.6 demonstram a relação típica entre *uptake* e concentração de equilíbrio na adsorção isotérmica de um único adsorbato:

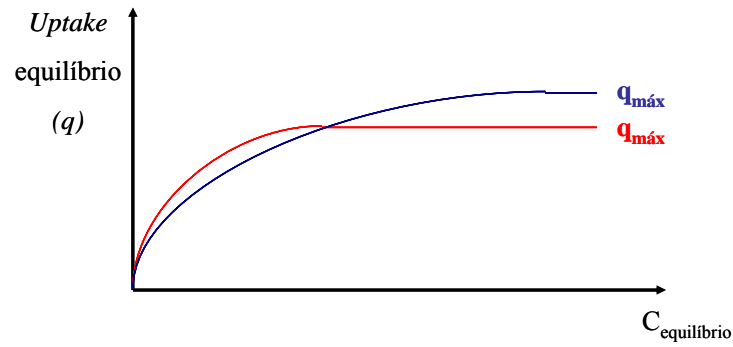


Fig. 1.6: Adsorção isotérmica de um adsorbato por dois adsorventes distintos.

A expressão matemática do modelo de adsorção isotérmica de Langmuir é dada pela equação 1.2:

$$q = q_{máx} \frac{bC_{eq.}}{1 + bC_{eq.}} \quad (\text{eq. 1.2})$$

O parâmetro $q_{máx}$ tem especial interesse por indicar a capacidade máxima de adsorção para um dado adsorvente. O factor b está relacionado com a afinidade entre adsorvente e adsorbato. Este factor está também relacionado com a energia de adsorção pela equação de Arrhenius (Volesky, 2004). Segundo a mesma fonte, sendo que b é igual a $1/k$, pela equação de Arrhenius temos que

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (\text{eq. 1.3})$$

em que A é um factor pré-exponencial, k é a constante cinética da reacção, E_a a energia de activação, T a temperatura e R a constante dos gases perfeitos. Quanto menor o valor de k , maior é a afinidade do adsorvente pelo adsorbato.

O modelo de Langmuir considera a adsorção como um fenómeno químico e, por esse motivo, a adsorção fica restrita a uma só camada de moléculas de soluto (monocamada) sobre a superfície do adsorvente. Com base neste princípio, Langmuir estipulou os seguintes pressupostos:

- existência de um número finito de sítios de adsorção;
- uniformidade dos sítios de adsorção (calor de adsorção idêntico para todos);
- adsorção de uma só espécie química (um único soluto);
- uma molécula reage somente com um sítio de adsorção;
- não há interacção entre moléculas adsorvidas.

Apesar das limitações de aplicabilidade, o modelo de adsorção isotérmica de Langmuir ainda é correntemente utilizado em diversos estudos de adsorção e biossorção.

A equação de isotérmica de Freundlich é dada pela equação 1.4:

$$q = kC_f^{1/n} \quad (\text{eq. 1.4})$$

As constantes k e n são relacionáveis com capacidade e intensidade de adsorção, respectivamente.

De acordo com Volesky (2004), a equação de isotérmica de Freundlich é uma equação empírica que resultou da interpretação de dados experimentais, não fornecendo dados finitos sobre a capacidade máxima de adsorção tal como a isotérmica de Langmuir. No entanto, este modelo é bastante utilizado para cálculos complexos, pela sua simplicidade de manipulação matemática. Ao contrário do modelo de Langmuir, a isotérmica de Freundlich é utilizável em sistemas com adsorção não-ideal (superfícies heterogéneas) e com adsorção em multi-camada (Quintelas *et al.*, 2007). Segundo Cooney (1999), a isotérmica de Freundlich é o modelo que melhor correlaciona os resultados de adsorção em fase líquida.

À medida que os estudos sobre adsorção foram sendo desenvolvidos, outros modelos matemáticos foram propostos. Em destaque, a isotérmica de Brunauer-Emmett-Teller, ou isotérmica BET, é um modelo que tem tido grande aplicabilidade. Este modelo é baseado na isotérmica de Langmuir, mas considera a adsorção como um fenómeno multi-camada. Outra isotérmica utilizada resulta da combinação das isotérmicas de Langmuir e de Freundlich (ou isotérmica de Sips). Os restantes modelos de adsorção são adaptações matemáticas de modelos mais simples, para utilização em sistemas de adsorção em que os mecanismos sejam devidamente conhecidos.

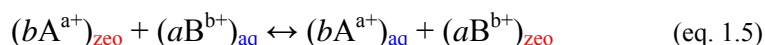
No âmbito do trabalho desenvolvido, foram utilizados os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich na interpretação dos resultados dos estudos de biossorção de crómio e ferro.

A permuta iónica é diferente da adsorção na medida em que envolve a interacção entre partículas com carga eléctrica (iões). A permuta iónica ocorre numa superfície com cargas

eléctricas estabilizadas por uma espécie móvel com carga oposta. A permuta em si envolve o abandono da espécie estabilizante para dar entrada a uma nova espécie de igual carga.

A espécie estabilizante pode estar ligada à carga de uma forma predominantemente iónica (ex. zeólitos, descritos abaixo) ou covalente (grupos funcionais com acidez, ex. RCOOH).

No caso particular dos zeólitos, a permuta iónica dos catiões contidos na rede cristalina é uma propriedade intrínseca. A inclusão de Al na estrutura da rede zeolítica provoca a criação de uma carga negativa não compensada, pelo que a rede zeolítica tem carga negativa. A carga de cada tetraedro de AlO_4^- é estabilizada por um catião, tipicamente de metais alcalinos ou alcalino-terrosos, tais como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , ou mesmo por iões H^+ . Por sua vez, a presença destes catiões atrai moléculas de água para a estrutura, o que facilita a rápida dissolução e permuta de catiões quando o zeólito é posto em contacto com uma solução aquosa de uma ou mais espécies catiónicas. A equação 1.5 demonstra a permuta iónica num zeólito:



Segundo van Bekkum *et al.* (1991), a permuta dos catiões contidos na rede zeolítica não é o único fenómeno que contribui para a permuta iónica total. Para tal, a existência dos grupos terminais T–OH nos cristais de zeólitos pode originar permuta do catião H^+ por outro catião. No entanto, e segundo os mesmos autores, a permuta iónica realizada por estes grupos é de menor extensão face à capacidade intrínseca.

1.3 Catálise

Segundo a IUPAC, a catálise é o fenómeno em que uma quantidade relativamente pequena de um material estranho à estequiometria – o *catalisador* – aumenta a velocidade da reacção sem ser consumido no processo (Figueiredo *et al.*, 1989). O catalisador actua na reacção proporcionando vias reaccionais que são mais favoráveis do ponto de vista energético, diminuindo a energia de activação. O catalisador pode direccionar a reacção no sentido de gerar

selectivamente um determinado produto e/ou possibilitar a obtenção de produtos de reacção diferentes da reacção não catalisada.

Os zeólitos despertaram muita atenção no campo da catálise industrial pelas propriedades únicas conferidas pela natureza da sua rede cristalina. A sua selectividade molecular própria permite o controlo sobre o tipo de moléculas que podem difundir na rede cristalina e chegar aos centros activos do zeólito. A conformação estrutural da rede pode ainda interferir na formação dos produtos.

Segundo Guisnet *et al.* (2004), os catalisadores zeolíticos podem ser utilizados como catalisadores ácidos, básicos, ácido-básicos, redox, ou ainda bifuncionais (conjugando duas das propriedades anteriores). A sua maior utilização é no campo da catálise ácida e bifuncional.

A capacidade dos zeólitos actuarem como catalisadores ácidos deve-se aos centros ácidos de Brønsted, formados pela ligação de um protão a um átomo de oxigénio que esteja ligado simultaneamente a um átomo de silício e um átomo de alumínio. Segundo Corma (1995), o átomo de oxigénio central encontra-se quimicamente ligado ao silício, ao alumínio, e ao hidrogénio. Este último está mais fracamente ligado, com perda de carácter covalente. A figura 1.7 ilustra um centro ácido de Brønsted:

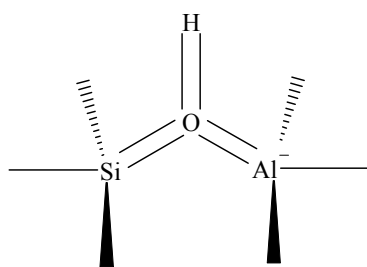


Fig. 1.7: Centro ácido de Brønsted, gerado numa estrutura zeolítica.

O protão está menos ligado ao átomo de oxigénio, resultando numa maior acidez do centro activo quando comparado com um grupo T–OH normal.

A quantidade destes centros activos no zeólito depende do seu conteúdo em Al. Os protões necessários à reacção com este centro ácido são fornecidos pelas moléculas de água retidas electrostaticamente por atracção aos catiões da rede (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , etc.). No caso de

zeólitos protonados (estabilizados com amónia em vez de catiões metálicos) os centros ácidos formam-se por reacção com NH_4^+ , além da reacção com as moléculas de água.

A catálise básica em zeólitos é promovida pela adsorção de moléculas aos centros não protonados, que contêm os catiões de metais.

A outra grande aplicação catalítica dos zeólitos é, a par da catálise ácida que foi descrita, a catálise bifuncional. Esta resulta da conjugação dos efeitos catalíticos dos centros ácidos de Brönsted com outros centros activos adicionados ao zeólito, tipicamente metais. Estes metais podem ser introduzidos na rede mediante dois processos, impregnação ou permuta iónica (van Bekkum, 1991). A impregnação de metais no processo de síntese dos zeólitos permite a substituição na rede cristalina de alguns átomos T (Si ou Al) por metais. A permuta iónica é um processo mais simples, em que alguns catiões presentes na rede são permutados com catiões de metais nobres em soluções aquosas, normalmente em pequena quantidade (devido ao custo dos sais de metais nobres).

As principais aplicações industriais dos catalisadores zeolíticos bifuncionais são os processos de hidroisomerização e o *hidrocracking* de derivados do petróleo (Guisnet *et al.*, 2004). Nestes processos, os grupos metálicos exercem uma função hidrodesidrogenante, enquanto os centros ácidos de Brönsted promovem a catálise ácida.

Os processos catalíticos abordados nesta tese são conduzidos em zeólitos contendo crómio ou ferro obtidos dos estudos de bioadsorção. Consoante a fase da reacção, a preparação dos catalisadores foi diferente. Para a catálise bifuncional em fase gasosa, a preparação do catalisador passou unicamente por calcinar os zeólitos recolhidos dos estudos de bioadsorção, de forma a remover a biomassa presente. Para a catálise em fase líquida optou-se pela imobilização de complexos metálicos no interior da estrutura zeolítica, de forma a preparar catalisadores heterogéneos para a oxidação do fenol.

1.3.1 Métodos de imobilização de compostos em zeólitos

A imobilização de catalisadores homogéneos em suportes zeolíticos é uma área de investigação que tem recebido muita atenção, quer pelo potencial interesse ecológico (na

oxidação de vários poluentes orgânicos), quer no campo da química fina na síntese de diversos produtos, como por exemplo, precursores de produtos farmacêuticos e cosméticos (Atoguchi, 2004). A grande virtude destes catalisadores heterogêneos consiste na combinação das vantagens em termos de condições operacionais (pressão, temperatura, heterogeneidade) conferidas pelo suporte zeolítico com a possibilidade de discriminação e organização de moléculas, com precisão de 1 Å, no centro activo inserido (Maurya *et al.*, 2001). Esta classe de materiais foi nomeada de *zeozymes* (“zéozimas”), baseado nas semelhanças entre estes catalisadores e as enzimas (Corma *et al.*, 2004).

A heterogeneização de um centro activo metálico é possível pela sua inclusão na rede zeolítica. Duas das formas mais utilizadas são a substituição isomórfica do metal na rede zeolítica (substituindo um átomo tetraédrico da rede cristalina) e a permuta iónica de catiões metálicos pelos catiões de balanço de carga do zeólito. O primeiro método é mais elaborado, pois necessita de ser efectuado aquando da síntese do zeólito, ao passo que a permuta iónica é um processo mais simples de executar e é reversível, permitindo regenerar os centros activos ou regenerar o zeólito inicial. A figura 1.8 apresenta as diferenças dos métodos:

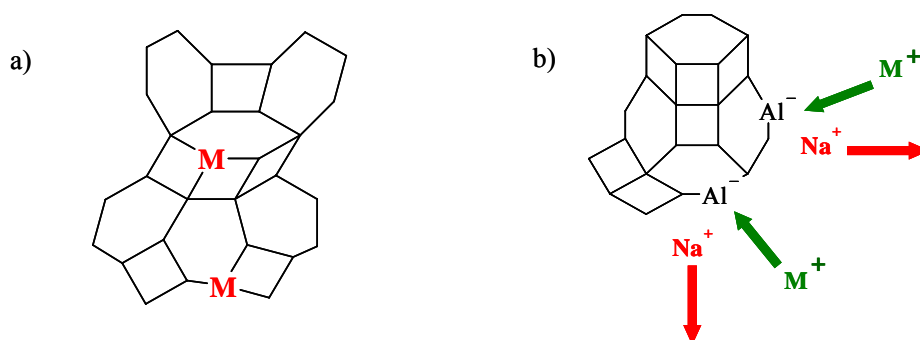


Fig. 1.8: a) substituição isomórfica de um metal “M” na matriz zeolítica e b) mecanismo de permuta iónica de um metal M⁺ com os catiões Na⁺ de um zeólito.

Os catalisadores preparados segundo estes métodos são prontamente utilizáveis como catalisadores bifuncionais para fase gasosa. Para catálise em fase aquosa, a reversibilidade de permuta iónica do zeólito pode levar à substituição dos centros metálicos permutados por outras espécies catiónicas (nomeadamente iões H⁺), implicando perda do carácter heterogêneo do catalisador. É portanto necessário contornar este problema imobilizando o centro metálico na matriz zeolítica.

Os catalisadores estudados foram preparados por bioissorção e são baseados em crómio e ferro. O crómio é um elemento com grande facilidade de homogeneização e os catalisadores baseados neste elemento são passíveis de perda do carácter heterogéneo em solução aquosa (Arends & Sheldon, 2001). Os zeólitos com ferro são igualmente susceptíveis de perda de carácter heterogéneo, tal como foi observado por Neamțu *et al.* (2004) e Kušić *et al.* (2005).

Uma das formas mais utilizadas para imobilizar os centros metálicos em zeólitos consiste na imobilização de complexos de coordenação na matriz do zeólito. Para tal, vários métodos de imobilização foram desenvolvidos. Alguns dos métodos mais comuns são o *método da síntese assistida*, *método do complexo flexível*, *método de síntese do complexo in situ*, *método da permuta iónica do complexo* e *ancoragem de complexos de metais* (Costa, 2006). A utilidade destes métodos é condicionada à natureza dos complexos metálicos que se pretende imobilizar.

A técnica abordada neste trabalho foi o método da síntese *in-situ*, que consiste na geração do composto de coordenação na supercavidade do zeólito NaY ou NaX em que o centro metálico já se encontra previamente incorporado. Para tal utiliza-se uma molécula com capacidade de coordenar com o metal (o *ligando*). Para que esta molécula possa coordenar com o metal é necessário que actue como uma base de Lewis e o metal como o respectivo ácido de Lewis (Cavaleiro, 2004). Esta molécula terá de ter uma dimensão inferior à abertura dos poros da supercavidade central e formar uma estrutura de coordenação com dimensão superior à da abertura, bloqueando assim o complexo gerado na supercavidade central. Este tipo de imobilização recebeu o nome de *ship-in-a-bottle* (Corma *et al.*, 2004; Arends *et al.*, 2001). A figura 1.9 ilustra este método de imobilização de centros metálicos em catalisadores sólidos:

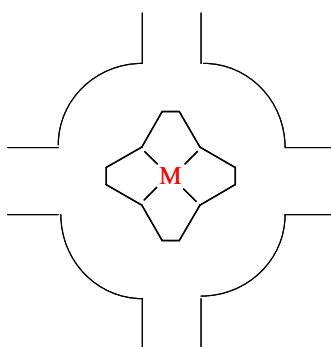


Fig. 1.9: Imobilização de um composto de coordenação numa cavidade zeolítica.

Dos vários métodos de imobilização, este tem sido alvo de mais atenção por não requerer uma interacção do suporte com o centro metálico, mantendo este a sua actividade catalítica

inalterada face ao respectivo centro metálico homólogo em catálise homogénea (Jacobs, P. *in* Čejka *et al.*, 2005). Os zeólitos ideais para esta aplicação são as estruturas com supercavidades cujo acesso é limitado por canais mais estreitos. Por este motivo, as estruturas zeolíticas tais como a faujasite têm sido suportes de encapsulação preferenciais (Corma *et al.*, 2004).

O objectivo do estudo de imobilização de complexos de crómio e ferro é a preparação e a caracterização de catalisadores para futuros estudos de oxidação de um composto orgânico, o fenol. O fenol é um composto que tem sido objecto de vários estudos de oxidação por catálise heterogénea, quer pela sua utilidade industrial, quer pelo risco ambiental inerente. Segundo Atoguchi *et al.* (2004a, 2004b), a oxidação do fenol é um processo de grande importância industrial, uma vez que os principais produtos da sua oxidação são a hidroquinona e o catecol, precursores muito utilizados nas indústrias farmacêutica e cosmética.

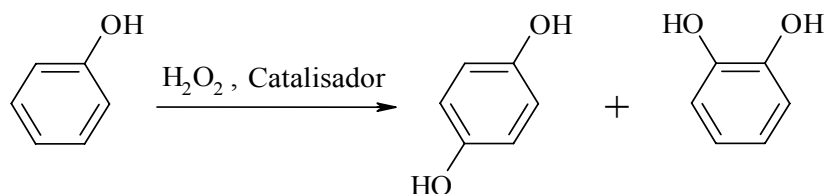


Fig. 1.10: Reacção de oxidação catalítica do fenol, produzindo hidroquinona (à esquerda) e catecol (à direita).

Segundo os autores, a oxidação do fenol à escala industrial é feita com recurso a catálise ácida homogénea, e há um grande esforço no sentido de recorrer a catalisadores heterogéneos, quer no campo da actividade catalítica quer na selectividade dos produtos. Nesse sentido, Maurya *et al.* (2004) estudaram a oxidação do fenol catalisada por complexos de Cr (III) e Fe (III) (entre outros metais) encapsulados em zeólito NaY e provaram que esta classe de catalisadores possui actividade catalítica para a reacção. Dos diferentes metais estudados, a maior actividade catalítica de oxidação do fenol foi obtida para o catalisador de Fe, com 43 % de conversão após 6 horas de reacção, ao passo que o catalisador de Cr obteve 33 % de conversão para o mesmo tempo reaccional. A selectividade catecol/hidroquinona foi semelhante para os diferentes catalisadores testados (90/10, respectivamente).

1.4 Metais estudados: breve descrição do crómio e do ferro

1.4.1 Crómio (Cr)

O crómio é o elemento de número atómico 24. É um elemento de transição e a sua configuração electrónica é $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$. Foi descoberto por Vauquelin, em finais do séc. XVIII. O seu nome deriva do grego *chroma* (“cor”) e foi atribuído pelas diferentes cores exibidas pelos compostos deste metal.

O crómio existe naturalmente nos estados de oxidação II, III e VI, sendo o estado de oxidação III mais estável (Bard *et al.*, 1985). Em solução aquosa, o Cr (III) existe na forma de vários compostos mononucleares (CrOH^{2+} , Cr(OH)_2^+ , Cr(OH)_3 , Cr(OH)_4^-) ou polinucleares ($\text{Cr}_2(\text{OH})_2$, $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$), enquanto que o Cr (VI) existe na forma de cromato e dicromato, CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$, respectivamente (Mohan *et al.*, 2006).

O Cr (III) é essencial aos seres vivos quando presente em quantidades vestigiais. Participa no metabolismo da glucose e do colesterol (Bağ *et al.*, 2000) e não apresenta toxicidade significativa visto que o seu transporte pelas membranas celulares é muito limitado (Lameiras, 2002). Igualmente, o Cr metálico não apresenta toxicidade. Os compostos de Cr (VI) possuem solubilidade e mobilidade elevadas. O elevado potencial oxidativo deste ião torna-o cerca de 100 vezes mais tóxico do que o Cr (III) (Bağ *et al.*, 2000; Mohan *et al.*, 2006). Os compostos de Cr (VI) são considerados irritantes (alergénicos) e cancerígenos. A IUPAC (1992) classifica esta espécie como portadora de elevado risco toxicológico.

O crómio é um metal de aplicação industrial alargada. É utilizado nas indústrias têxtil (tingimento), química (pigmentos), madeireira (conservação de madeiras), metalúrgica (protecção da corrosão no aço por electrodeposição de Cr), cortumes, etc. (Agrawal *et al.*, 2006). A descarga de efluentes industriais é a principal fonte de contaminação ambiental e a grande mobilidade das espécies de Cr (VI) facilita a infiltração das mesmas nos solos. Embora sendo o estado de oxidação mais estável, as próprias espécies de Cr (III) podem sofrer oxidação a Cr (VI) nos solos, caso estes contenham dióxido de manganês (Lameiras, 2002).

1.4.2 Ferro (Fe)

O ferro é o elemento com número atómico 26. Tal como o crómio, é um elemento de transição, e a sua configuração electrónica é $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$. Este composto é conhecido desde a antiguidade e é um elemento-chave na indústria metalúrgica, devido à versatilidade das várias ligas deste metal, especialmente o aço.

O ferro existe naturalmente em compostos de estados de oxidação que vão deste o -2 ao +6, sendo as espécies Fe (II) e Fe (III) as mais estáveis em solução aquosa (Bard *et al.*, 1985).

O ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, depois do O, do Si e do Al. Ocorre principalmente na forma de óxidos (Reger *et al.*, 1997), tais como a hematite (Fe_2O_3), a magnetite (Fe_3O_4), a siderite (FeCO_3) e a limonite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Porém, o minério de Fe mais abundante não é um óxido, mas sim um sulfureto, a pirite (FeS_2). Este último minério não é tão adequado à extracção do Fe como os óxidos anteriores (Quintelas, 2000).

O Fe é fundamental à maior parte dos sistemas biológicos, embora apenas em quantidades vestigiais. Actua principalmente no transporte de oxigénio para as células (é constituinte da hemoglobina), ou como co-factor enzimático de vários processos de oxidação celular.

Segundo a IUPAC (1992), as diferentes espécies do ferro são consideradas de baixa toxicidade. Embora menos tóxico do que o crómio, não está provado que o ferro seja completamente inócuo, segundo a mesma referência.

1.4.3 Legislação imposta aos metais crómio e ferro nas águas residuais e de consumo humano

De acordo com o Decreto-Lei 236/98 de 1 de Agosto, posteriormente ratificado pelo Decreto-Lei 243/2001 de 5 de Setembro, os Valores Máximos Recomendáveis (VMR) e Valores

Máximos Admissíveis (VMA) de Cr e Fe nas águas de consumo humano e o Valor Limite de Emissão (VLE) dos mesmos em descargas de águas residuais são apresentados na tabela 1.1:

TABELA 1.1: VMA e VMR de Cr e Fe em águas de consumo humano, e VLE de Cr e Fe para descarga de águas residuais na legislação nacional.

Elemento	Valores para águas de consumo humano (em mg/L)		Valor para descarga de águas residuais (em mg/L)
	VMA	VMR	VLE
Fe	0,200	0,050	
Cr	0,050	---	
		Cr total	2,0
		Cr (VI)	0,1

1.5 Métodos de tratamento de efluentes contendo metais pesados

Nesta secção pretende-se descrever sumariamente os processos de remoção de metais pesados mais utilizados no tratamento de efluentes industriais. A biossorção não será incluída neste ponto, uma vez que será desenvolvida com maior detalhe em 1.6.

1.5.1 Precipitação

A precipitação química é o processo mais utilizado para remover metais pesados. A sua vantagem assenta na simplicidade do processo, aliado a um custo inferior aos restantes processos.

A técnica parte do princípio da generalidade dos hidróxidos de metais pesados serem insolúveis em solução aquosa. Para exercer a precipitação, é usual recorrer ao hidróxido de sódio (NaOH) ou de cálcio (Ca(OH)₂). O pH da solução é acertado para o correspondente pH de solubilidade mínima, que depende do hidróxido do metal em questão.

Este método é muito utilizado para o tratamento de efluentes contendo compostos de Cr (VI). Como estes compostos não precipitam directamente com a adição de iões hidróxido, é necessário recorrer a um agente redutor para converter os iões Cr (VI) em Cr (III), mais

facilmente precipitável. Os agentes redutores do Cr (VI) mais utilizados são o sulfato de ferro (FeSO_4), o metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), dióxido de enxofre (SO_2) ou sulfito de bário (BaSO_3) (Agrawal *et al.*, 2006). Os dois primeiros compostos são os mais utilizados à escala industrial. Após redução, o Cr (III) forma hidróxidos insolúveis e precipita da solução. Os mais utilizados são o hidróxido de sódio (NaOH), de cálcio (Ca(OH)_2) ou de magnésio (Mg(OH)_2). O último tem a particularidade de gerar por si só o valor de pH ideal para que a solubilidade do Cr(OH)_3 seja mínima (Sansone & Lunn, 1990).

A etapa de redução do Cr (VI) aumenta os custos de operação deste tratamento em comparação com os restantes metais, que apenas necessitam de adição de hidróxido.

O tratamento de efluentes por precipitação tem como inconveniente a grande quantidade de lamas geradas no processo. O principal destino destas lamas é o aterro sanitário, para a maior parte dos metais precipitáveis. É possível a recuperação dos metais contidos nas lamas por tratamentos térmicos ou hidrotérmicos.

1.5.2 Electrólise

Este método é bastante utilizado em efluentes da indústria de cromagem, no tratamento das águas residuais dos banhos utilizados no processo de revestimento de peças metálicas com crómio.

A técnica de electrólise consiste na utilização de uma célula electrolítica para recuperação do Cr (VI) contido nas águas residuais, convertendo-o em ácido crómico. Este é reutilizável, sendo inserido no processo de cromagem (Agrawal *et al.* 2006).

Este método é dispendioso. Os custos energéticos inerentes limitam a sua aplicabilidade, sendo unicamente empregue neste tipo de indústria.

1.5.3 Adsorção

O processo de adsorção é tipicamente utilizado na remoção de compostos orgânicos presentes em efluentes, embora possa ser igualmente utilizado para metais, mas com uma relação eficiência/custo muito desfavorável.

Um dos adsorventes de grande uso é o carvão activado, na forma granular. Em processos industriais, o adsorvente está retido num reactor, onde circula o efluente. O adsorvente remove as

moléculas da solução até atingir a sua saturação, altura em que se torna necessário proceder à sua substituição. A regeneração do carvão activado é possível e economicamente favorável (Quintelas, 2000).

1.5.4 Permuta Iónica

A permuta iónica é utilizada nas indústrias metalúrgicas em geral, para a recuperação e purificação de vários metais, incluindo o crómio (Agrawal, 2006).

As resinas de permuta iónica obtidas de polimerização de compostos orgânicos são as mais utilizadas neste método. Estas apresentam uma estrutura porosa, com diversos grupos funcionais à superfície com capacidade de permuta de iões.

No caso da remoção de Cr (VI) são utilizadas resinas de troca aniónica. Normalmente, estas resinas apresentam vários grupos funcionais do tipo amina, em matrizes de poliestireno ou poliacrilatos. O Cr (III) é removido por resinas de troca catiónica, que recorrem a grupos funcionais do tipo ácidos carboxílicos ou ácidos sulfónicos, em matrizes semelhantes às anteriormente descritas.

A regeneração das resinas é efectuada com hidróxido de sódio, no caso das resinas aniónicas. As resinas catiónicas são regeneráveis com ácido sulfúrico ou peróxido de hidrogénio a pH alcalino. A regeneração das resinas permite recuperar os metais removidos.

1.5.5 Processos membranares

Os processos membranares são utilizáveis na concentração de soluções de metais. Para tal, recorre-se a uma membrana semipermeável, que contacta duas soluções de concentrações de metais diferentes, o efluente e uma solução aquosa. A membrana pode ser permeável a solutos ou a solventes. Dependendo da força motriz que actua no processo, podemos identificar vários processos membranares distintos.

A osmose é promovida por um gradiente de pressão, em que o solvente passa através da membrana, pela pressão osmótica que é exercida pela solução menos concentrada na segunda solução, mais concentrada.

A osmose inversa ocorre por aplicação de pressões hidrostáticas elevadas na solução mais concentrada em metais (o efluente), forçando o solvente a passar pela membrana para a solução menos concentrada. O efluente fica assim mais concentrado em metais, podendo inclusive conduzir a concentrações que permitam o reprocessamento, dependendo dos processos industriais em questão. O solvente extraído (a água) pode ser descarregado sem prejuízo ambiental, visto não conter metais.

Do ponto de vista industrial, a osmose inversa é aplicada preferencialmente sobre a osmose convencional, uma vez que tem maior eficiência e envolve uma menor quantidade de solvente no processo.

As instalações de osmose inversa recorrem em grande parte a módulos de fibras ocas, com membranas de acetato de celulose ou poliamida (Lameiras, 2002). A osmose inversa é um processo muito dispendioso, devido aos elevados custos de operação e investimento. No entanto, a recuperação de metais pesados por esta via apresenta vantagens económicas, ao ponto desta técnica ser considerada economicamente favorável no tratamento de efluentes com metais (Quintelas, 2000).

Um outro processo membranar utilizado no tratamento de efluentes é a electrodiálise. A diálise convencional consiste na difusão de solutos através de uma membrana semipermeável, promovida por gradiente de concentração. A electrodiálise utiliza como força motriz a combinação dos efeitos de gradiente de concentração e aplicação de um campo eléctrico (Quintelas, 2000).

Na electrodiálise, as membranas utilizadas são carregadas electricamente, diferindo das membranas de diálise convencionais (não carregadas). Uma célula de electrodiálise recorre a uma membrana trocadora de aniões e outra de catiões, formando três compartimentos. Uma instalação de electrodiálise consiste numa série de células acopladas. A figura 1.11 ilustra o esquema de uma célula de electrodiálise:

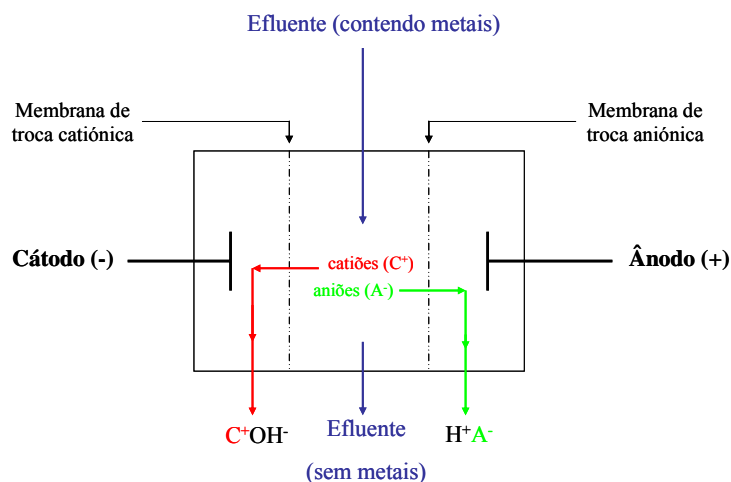


Fig. 1.11: Esquema de uma célula de electrodiálise.

A aplicação mais importante da electrodiálise é na dessalinização da água do mar. Para o tratamento de efluentes, é mais vantajosa do que a osmose inversa no caso de concentrações baixas (Oliveira, 1995).

1.5.6 Biossorção

A biossorção é uma área de investigação recente. O termo “biossorção” define a remoção de solutos por diversas formas de interacção com biomassa, de origem diversa. Vários processos físico-químicos ocorrem na biossorção, tais como adsorção, permuta iónica, precipitação, complexação. É possível a ocorrência simultânea destes processos.

Os vários estudos efectuados no campo da biossorção incidem na remoção de metais pesados em solução aquosa. Há trabalhos sobre remoção de compostos orgânicos, mas em menor proporção que sobre metais. As bactérias, leveduras, fungos ou algas são as variedades de biomassa mais utilizadas na biossorção. Estas formas mais simples foram as primeiras a serem alvo de estudos. Actualmente, a gama de materiais sorventes estudados expandiu-se para diversos materiais naturais tais como casca de pinheiro, lã, fibra de coqueiro, resíduos biológicos de diversas indústrias alimentares (matéria biológica residual dos processos de fermentação), etc.

A aplicabilidade do termo “biossorção” em biomassa viva ou morta não é consensual. Vários autores definem a biossorção recorrendo a biomassa morta, podendo estar ainda activada por pré-tratamento com ácidos ou bases (Kratochvil, 1998). Tsezos *et al.* (1997)

propõem o termo “bioacumulação” para diferenciar a remoção de metais pesados por processos que envolvam *uptake* activo resultante da actividade metabólica celular. Em contraponto, Ahalya *et al.* (2005) defendem que a viabilidade da biomassa não afecta o *uptake* global, por considerarem que a actividade metabólica representa uma parte desprezável do total dos processos envolvidos na bio sorção.

Independentemente da viabilidade da biomassa utilizada, a bio sorção envolve vários mecanismos distintos. Segundo Veglió *et al.* (1997), a bio sorção é devida tipicamente a um processo passivo de carácter físico-químico, sendo em maior detalhe, devida a fenómenos tais como adsorção, permuta iónica, complexação e microprecipitação. Vários autores sugerem o mecanismo de troca iónica como sendo o preponderante. Gavrilescu (2004) corrobora afirmando que o mecanismo de bio sorção bacteriana é atribuído a fenómenos de permuta iónica reversível na superfície externa da parede celular, dado o carácter polielectrolítica desta. As paredes celulares contêm funções ácidas promotoras da troca dos iões H^+ por outros presentes em solução. As paredes celulares, constituídas por polissacárideos, proteínas e lípidos possuem vários grupos funcionais, tais como o carboxilato (COOH), hidroxilo (OH), amina (NH₂), entre outros. É ainda comum a presença de iões de vários elementos fracamente atraídos nas paredes celulares que participam na permuta.

Os restantes mecanismos de bio sorção ocorrem em menor escala. A microprecipitação tem origem em mecanismos de defesa da célula à presença de concentrações de metais que sejam tóxicas à mesma. Estes mecanismos induzem a produção de compostos que favoreçam o processo de complexação e posterior precipitação dos metais em solução. A adsorção dos metais à superfície da célula ocorre principalmente no caso de bactérias Gram-positivas, cuja capacidade de produção da cápsula evita a difusão de metal para o interstício celular, ficando aquele retido na superfície externa da cápsula. Os vários processos podem ocorrer com maior ou menor extensão, dependendo da espécie ou das condições ambientais (pH, temperatura, concentração dos metais).

Além dos processos físico-químicos, podem ocorrer processos de acumulação intracelular dos metais, por via metabólica. Este processo está dependente do tipo de metabolismo celular e consome energia, sendo necessária respiração activa da célula. É um processo mais lento do que a adsorção superficial, mas permite aumentar a capacidade de remoção de metais pelas células, face a de um processo puramente externo.

A biossorção tem recebido atenção crescente pela comunidade científica e industrial no campo do tratamento de efluentes. Este método tem uma grande vantagem económica, visto recorrer a matéria biológica não dispendiosa ou mesmo residual. O caso mais vantajoso é o recurso a biomassa morta, que dispensa a necessidade de fornecimento de nutrientes e permite a utilização do biossorvente na remoção de metais tóxicos para as células vivas (como o cádmio ou mercúrio) ou mesmo letais (radionucleótidos). A geração de lamas químicas/biológicas pela biossorção é inferior aos volumes produzidos pelo método convencional de precipitação (Kratochvil, 1998). A matéria orgânica oferece ainda a vantagem de ser facilmente imobilizável, permitindo o desenvolvimento de reactores que operem em regime contínuo.

A biossorção possibilita ainda outras aplicações cujo interesse final não seja a remoção de metais em solução, como por exemplo operações analíticas sobre metais. Entre estas operações encontram-se a pré-concentração, separação e especiação de metais em quantidades vestigiais (Godlewska-Żyłkiewicz, 2006). A título de exemplo, Bağ *et al.* (2000) desenvolveram um método de separação de Cr (III) e Cr (VI) com base em células de *Saccharomyces cerevisiae* imobilizadas em sepiolite, e conseguiram uma separação de Cr (III) da ordem dos 96 % para soluções contendo 0,25 mg/L de cada uma das espécies de Cr.

O biossorvente utilizado no âmbito desta tese consiste num biofilme da bactéria *Arthrobacter viscosus* suportado em zeólitos do tipo FAU. Esta estirpe será detalhada de seguida. A captação de Cr efectuada pelos zeólitos é feita de forma indirecta (quer nos zeólitos comerciais quer nos modificados por ataque alcalino). A conversão do Cr (VI) para o Cr (III) permutável por zeólitos é levada a cabo pelo biossorvente suportado no zeólito, o biofilme de *Arthrobacter viscosus*. A acção bacteriana na redução do Cr (VI) será desenvolvida detalhadamente no ponto 1.6.1.

1.6 *Arthrobacter viscosus*

Os estudos de bioadsorção realizados no âmbito deste trabalho recorreram à bactéria *Arthrobacter viscosus*. Esta bactéria é não-patogénica e produz uma grande quantidade de polissacarídeos extracelulares (EPS), segundo López *et al.* (2003). O *habitat* natural das bactérias *Arthrobacter* é o solo, embora seja comum a sua presença em sedimentos de rios ou mesmo nos lençóis freáticos (Veglió *et al.*, 1997; Horton *et al.*, 2006). Este género é ainda frequentemente encontrado em lamas activadas de sistemas de tratamento de esgotos domésticos (Paris & Blondeau, 1999).

As bactérias do género *Arthrobacter* têm a particularidade de não apresentar uma forma física definida ao longo do seu ciclo de vida. Durante a fase de crescimento exponencial ocorre alteração morfológica da bactéria. Inicialmente na forma de bastonetes, estes vão diminuindo de comprimento durante a fase exponencial até serem esféricos (cocos), altura em que entram na fase estacionária do crescimento (Tsibakhashvili *et al.*, 2004). A coloração de Gram pode variar durante o crescimento, sendo que na fase estacionária as bactérias *Arthrobacter* são Gram-positivas (Paris & Blondeau, 1999). Segundo a mesma fonte, as bactérias deste género são obrigatoriamente aeróbias e sem mobilidade celular própria. O conteúdo G+C do DNA destas bactérias é elevado, sendo tipicamente superior a 70 %.

A temperatura óptima de crescimento do *Arthrobacter viscosus* é de 28 °C (López *et al.*, 2003). Por este motivo, foi escolhida esta temperatura para a realização das isotérmicas de adsorção nos estudos sobre bioadsorção de crómio e ferro.

1.6.1 Utilização da bactéria *Arthrobacter viscosus* em bioadsorção

A grande capacidade de produção de EPS por parte da bactéria *Arthrobacter viscosus* suscita interesse na aplicação desta espécie na bioadsorção de metais pesados. Segundo Comte *et al.* (2006), os EPS são biopolímeros segregados pela célula, compostos por diferentes substâncias. Os hidratos de carbono (polissacarídeos) e proteínas são os principais constituintes dos EPS, com ácidos urónicos e nucleicos em menores quantidades. Os EPS estão ligados às células ou solubilizados no meio aquoso, resultante da fragmentação de cadeias de EPS ligadas à célula.

Como já foi referido anteriormente, a bactéria *Arthrobacter viscosus* não possui mobilidade celular própria. Segundo Paris & Blondeau (1999), este facto, aliado à produção de EPS, origina que o crescimento das bactérias de *Arthrobacter* se processe com agregação celular. Os EPS possibilitam a adesão destes agregados a superfícies sólidas, sendo o exemplo mais frequente a adesão a sedimentos de rios. O crescimento com agregação facilita a formação de biofilmes bacterianos por parte desta bactéria.

A utilização de biofilmes como bioissorventes (em vez de suspensões celulares) apresenta como principais vantagens a facilidade de imobilizar biomassa em reactores contínuos ou descontínuos e permitir a operação de sistemas de elevada densidade celular. De acordo com Le Cloirec *et al.* (2003), existem vários mecanismos para a imobilização de células. Alguns destes mecanismos podem conduzir à formação de biofilmes. A fig. 1.12 apresenta um esquema com as possibilidades:

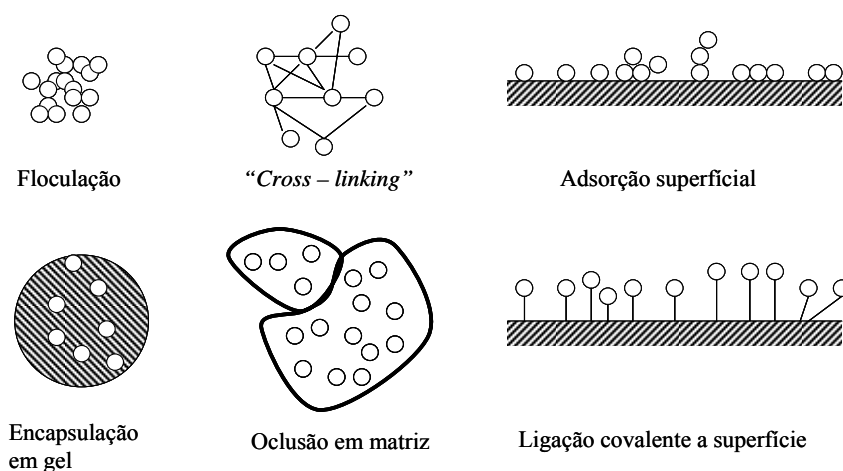


Fig. 1.12: Mecanismos de imobilização celular, segundo Le Cloirec *et al.* (2003).

Comte *et al.* (2006) referem que as bactérias presentes em biofilmes contêm uma grande quantidade de EPS a envolver as células. Os EPS contribuem decisivamente na formação de biofilmes por "cross-linking" e/ou por ligação à superfície. Além de conferirem estabilidade mecânica e estrutural, Os EPS aumentam a resistência das células a agressões externas (agentes tóxicos), permitem retenção e transporte de nutrientes e actividade metabólica extracelular (útil na digestão de macromoléculas). Na presença de iões metálicos, as células segregam uma maior quantidade de EPS, como mecanismo de resposta à presença dos iões. Este facto sugere que os EPS desempenham um papel activo na defesa da célula à agressão promovida pela presença dos metais.

No caso específico da bio sorção de ferro e crómio pela bactéria *Arthrobacter viscosus*, os processos envolvidos são diferentes entre si.

Para a bio sorção de ferro, atendendo à natureza catiónica das espécies de Fe (III) em solução, o mecanismo de bio sorção predominante será a permuta iónica. Os sítios de permuta ideais serão os grupos de ácidos carboxílicos presentes nos EPS e na parede celular da bactéria. Pagnanelli *et al.* (2000) demonstraram que bactérias do género *Arthrobacter* apresentam capacidade de remover Fe (III) e outros catiões (Cd (II) e Cu (II)) a partir de soluções concentradas. O *uptake* máximo de Fe registado nesse trabalho foi de 42 mg_{Fe (III)}/g_{biomassa}, obtido a pH 5.0.

Por outro lado, dado o carácter aniónico das espécies de Cr (VI), os processos envolvidos na bio sorção deste metal serão diferentes do caso do Fe (III). Vários estudos foram efectuados sobre o(s) processo(s) de bio sorção de Cr (VI) por bactérias do género *Arthrobacter*, com resultados interessantes.

Na bio sorção de Cr (VI), vários mecanismos podem ocorrer simultaneamente. Os mecanismos preponderantes são a complexação e/ou adsorção nos EPS e na parede celular, com redução do Cr (VI) a estados de oxidação mais baixos, tais como o Cr (III).

As bactérias do género *Arthrobacter* demonstram capacidade de reduzir o Cr (VI). Lin *et al.* (2006) avaliaram a morfologia de bactérias *Arthrobacter* K-2 e K-4 e concluíram que as bactérias toleram a presença de Cr (VI) em concentrações elevadas (400 mg_{Cr}/L), e que na presença do Cr (VI) as bactérias induzem o aumento da espessura da parede celular, mais rica em peptidoglicano. Esta estrutura contém polissacarídeos responsáveis pela redução do Cr (VI). Tsibakhashvili *et al.* (2004) estudaram detalhadamente a redução de Cr (VI) por *Arthrobacter oxidans* e sugerem que essa redução passa pela formação de um intermediário de Cr instável, o Cr (V), em grupos funcionais diol e triol presentes nos polissacarídeos celulares. Para concentrações abaixo de 100 mg_{Cr}/L, a velocidade de formação do intermediário Cr (V) revelou-se superior à velocidade de acumulação de Cr (VI).

A formação deste intermediário poderá explicar a acumulação de crómio pela bactéria após contacto com soluções de Cr (VI), confirmada por Tsibakhashvili *et al.* (2004). Visto que o mecanismo de produção da cápsula bacteriana limita a difusão de Cr (VI) para o citoplasma (Lin *et al.*, 2006) e que o Cr (III) é menos móvel, o Cr (V) surge como uma hipótese para a permeação de crómio na membrana celular. Em contacto com o citoplasma da bactéria, ocorrem várias reacções que reduzem o intermediário Cr (V) ao estado Cr (III). Os estudos de Puzon *et al.* (2005) reforçam esta teoria. Embora avaliando a bio sorção de Cr (VI) por *E. coli*, os autores constaram que o crómio existente no citoplasma encontra-se na forma de Cr (III), em complexos

muito estáveis com várias biomoléculas e que a sua acumulação é irreversível. Os autores constataram ainda que a ligação do Cr (III) ao DNA celular é bastante forte e é uma das principais fontes de genotoxicidade por parte do crómio (Tsibakhashvili *et al.*, 2004).

Os estudos de bioremediação por parte das bactérias *Arthrobacter* não se restringem unicamente à bio sorção de metais pesados. A biodegradação de poluentes orgânicos é também objecto de estudos baseados na capacidade de certas bactérias utilizarem esses compostos orgânicos como fontes de carbono, azoto e/ou energia. Edgehill (1996) demonstrou que a degradação de um pesticida de uso generalizado, o pentaclorofenol, foi possível recorrendo a um biofilme de bactérias *Arthrobacter*. O'Loughlin *et al.* (1999) estudaram a degradação de várias alquil-piridinas pela acção de suspensões de *Arthrobacter*, e concluíram que estas são úteis na degradação da 2-metil-piridina, 2-etil-piridina e 2-hidroxi-piridina, um grupo de poluentes industriais importantes.

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS ANALÍTICAS

CAP. 2 TÉCNICAS ANALÍTICAS

Neste capítulo pretende-se fazer um resumo dos fundamentos teóricos das várias técnicas analíticas utilizadas no decorrer do trabalho experimental realizado. Sempre que seja útil, inclui-se um pequeno desenvolvimento sobre a aplicabilidade das técnicas em virtude da especificidade do trabalho experimental.

As técnicas utilizadas encontram-se divididas em três grandes grupos: técnicas espectroscópicas, técnicas de análise superficial e técnicas de análise térmica.

2.1 Técnicas Espectroscópicas

2.1.1 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica muito útil em análise estrutural de compostos. Por ser um método simples, expedito e de baixo custo, é a técnica qualitativa ideal para uma caracterização preliminar (Lambert *et al.*, 1998). Como qualquer outra técnica espectroscópica, a técnica de FTIR baseia-se nas interações da matéria com radiação electromagnética. A região do espectro electromagnético utilizada é a região do infravermelho. Esta radiação é absorvida pela molécula e o relaxamento é efectuado por variação de estados vibracionais. O tipo de estados vibracionais e os respectivos comprimentos de onda de absorção dependem das ligações químicas presentes na molécula. Por este motivo, o espectro de absorção de infravermelho de uma dada molécula é característico da mesma (Meyers, 2000), o que confere a esta técnica uma aplicabilidade qualitativa útil. A aplicação em análise quantitativa apresenta desvantagens face aos restantes métodos analíticos, sendo uma excepção a quantificação de isómeros presentes em misturas, difíceis de quantificar por espectroscopia UV-Vis ou por técnicas cromatográficas (Stuart, 1997).

Para que uma molécula tenha actividade em espectroscopia de infravermelho é fundamental que a radiação induza uma variação do momento dipolar da ligação química. É comum um grupo funcional de uma molécula exibir mais do que um valor máximo de absorção, devido aos diferentes modos vibracionais possíveis para o mesmo grupo. Os modos vibracionais de uma molécula envolvem variação do comprimento de ligação química – *estiramento* – ou

variação do ângulo de ligação – *deformação*. O esquema da figura 2.1 apresenta as possibilidades de estiramento e deformação molecular:

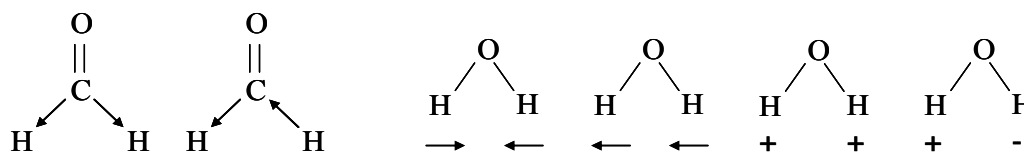


Fig. 2.1: Modos vibracionais possíveis numa molécula. À esquerda, exemplos de estiramento simétrico e assimétrico de uma ligação C–H. À direita, os modos de deformação possíveis na molécula da água (os símbolos “+” e “-” referem-se a movimentos perpendiculares ao plano de observação).

Os primeiros espectrofotômetros disponíveis comercialmente datam dos anos 40 e utilizavam prismas ópticos como elementos de dispersão da radiação, sendo estes elementos posteriormente substituídos por grelhas de difração. Estes instrumentos são denominados *dispersivos*. Uma grande evolução deu-se com o advento do *interferómetro de Michelson* e da introdução da técnica de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), possível com o desenvolvimento de sistemas informáticos mais potentes (Stuart, 1997). Os aparelhos baseados na transformada de Fourier são denominados *interferómetros*.

A principal diferença entre os métodos dispersivos e interferométricos encontra-se no modo de registar o espectro. No método dispersivo, regista-se a frequência da radiação transmitida pela amostra. No método interferométrico, o espectro é registado no domínio do tempo, resultando num *interferograma*. Com aplicação da transformada de Fourier, o espectro é convertido para o domínio da frequência (Lambert *et al.*, 1998). As vantagens do método interferométrico sobre o dispersivo são a maior rapidez de análise e maior sensibilidade.

Um espectrofotómetro de FTIR moderno consiste em vários componentes, esquematizados na figura 2.2:

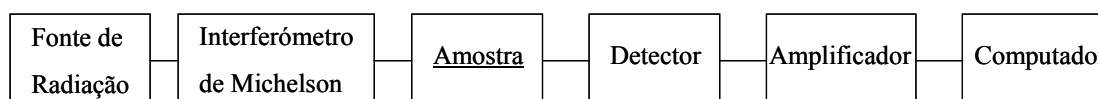


Fig. 2.2: Sequência de instrumentos presentes num espectrofotómetro FTIR.

O componente de maior relevância em FTIR é o interferómetro de Michelson, responsável pela geração do padrão de interferência. A fig. 2.3 apresenta um esquema do modo de operação do interferómetro.

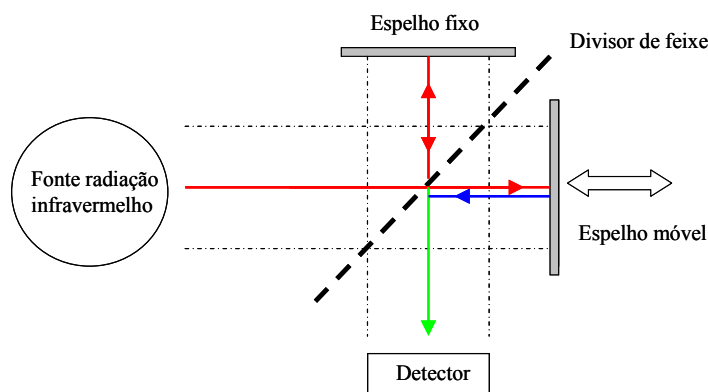


Fig. 2.3: Esquema do funcionamento de um interferômetro de Michelson. A seta azul indica radiação reflectida em fase diferente da incidente (vermelha). As setas a verde indicam o feixe resultante da interferência das radiações vermelha e azul.

O constituinte central do interferômetro de Michelson é o divisor de feixe. Este divide a radiação incidente em duas fracções com intensidade de 50 % da inicial, transmitindo uma parte dessa radiação para o espelho móvel e reflectindo a outra parte para o espelho fixo. Os espelhos reflectem essa radiação novamente para o divisor de feixe. Devido à deslocação do espelho móvel, as radiações reflectidas pelos dois espelhos percorrem distâncias diferentes, e quando se combinam novamente no divisor, estas não se encontram em fase, interferindo uma com a outra. A radiação resultante é dividida, sendo que 50 % desta é direccionada à fonte (e é perdida) e a restante abandona o interferômetro em direcção à amostra, e posteriormente, ao detector. O sinal detectado é amplificado e tratado informaticamente.

A técnica de FTIR é útil na caracterização de zeólitos. Segundo Lentys & Lercher (2001), um espectro de infravermelho típico de um zeólito compreende essencialmente três zonas características. A primeira, entre 500 e 650 cm^{-1} refere-se às vibrações do anel duplo. Entre 650 e 1200 cm^{-1} encontramos as vibrações de estiramento simétrico e assimétrico das ligações T–O–T. As vibrações a frequências superiores a 3000 cm^{-1} são referentes aos grupos T–OH. A presença característica de água na estrutura zeolítica origina uma banda de absorção na região 1600 a 1650 cm^{-1} (Mozgawa, 2000). A figura 2.4 apresenta o espectro infravermelho do zeólito NaY, com as diferentes regiões assinaladas:

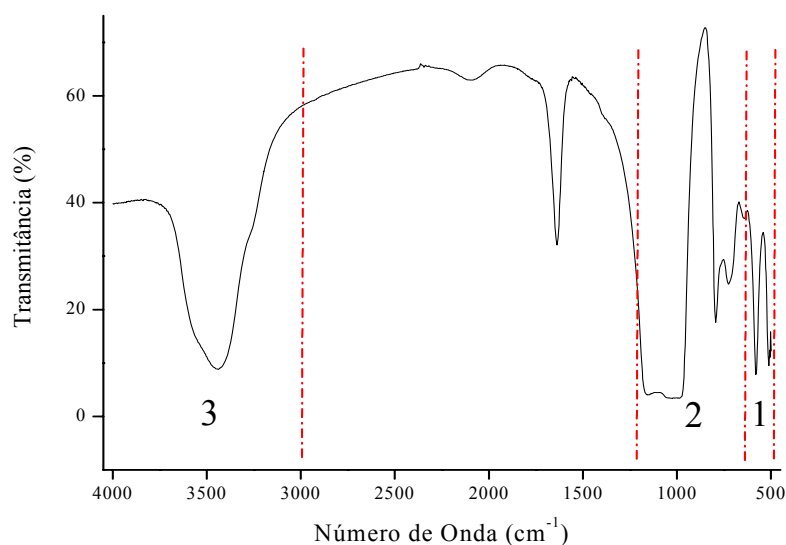


Fig. 2.4: Espectro infravermelho do zeólito NaY apresentando as regiões de vibração de deformação do anel duplo (1), estiramento simétrico e assimétrico das ligações T–O–T (2) e dos grupos T–OH (3).

Além da caracterização estrutural, a técnica de FTIR permite ainda detectar a presença de compostos orgânicos no zeólito, nomeadamente complexos de metais imobilizados na estrutura, pela observação das regiões não absorventes do espectro do zeólito.

2.1.2 Espectroscopia de Ultravioleta–visível (UV-Vis)

A técnica de espectroscopia de UV-Vis é classificada como uma das técnicas de espectroscopia electrónica (Lambert *et al.*, 1998). Esta técnica tem por base a absorção de luz na região da radiação ultravioleta e visível (comprimentos de onda entre 100 a 700 nm). Esta radiação possui energia suficiente para que os fotões interajam com os electrões da amostra, provocando excitação dos electrões ligantes ou não-ligantes para orbitais de energias superiores. As energias de excitação podem ser directamente obtidas da frequência ν (ou comprimento de onda λ) do fotão, de acordo com a relação

$$E = h\nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (\text{eq. 2.3})$$

sendo c a velocidade da luz no vácuo e h a constante de Planck.

Pela interpretação da equação 2.3, conclui-se que a energia necessária para promover excitação electrónica é inversamente proporcional ao comprimento de onda da radiação incidente. Os electrões mais fortemente ligados irão absorver radiação a valores de λ mais baixos. Os electrões com maior energia de ligação são os que participam em ligações simples (ligações σ), e por esse motivo absorverão a comprimentos de onda muito baixos, inferiores a 180 nm (Skoog *et al.*, 1996). No entanto, em moléculas com ligações insaturadas, os electrões não-ligantes (n) ou electrões de ligações duplas ou triplas (ligações π) estão mais fracamente atraídos pelos núcleos atómicos e absorvem em comprimentos de onda desde os 200 nm até valores superiores aos 700 nm. Estes grupos insaturados que absorvem nesta gama são designados por *cromóforos*.

A excitação dos electrões para níveis de energia mais elevados ocorre com transição dos electrões de orbitais ligantes para as respectivas orbitais anti-ligantes. No caso dos electrões não-ligantes (n), estes podem ser excitados para os dois níveis de orbitais anti-ligantes existentes (σ^* ou π^*). As transições possíveis e respectivas energias envolvidas são apresentadas no esquema da figura 2.5:

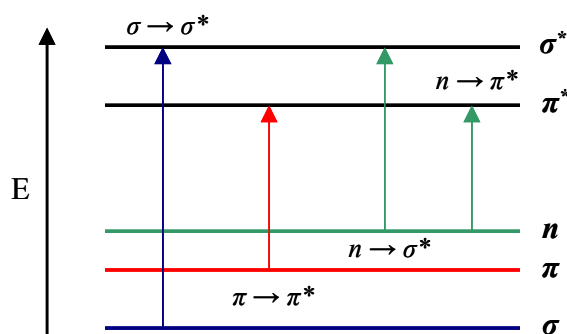


Fig. 2.5: Transições electrónicas possíveis para electrões do mesmo nível e comparação das respectivas energias associadas.

Apesar de não ser uma técnica qualitativa à semelhança da técnica de FTIR, a técnica de UV-Vis permite obter alguma informação estrutural. Existem valores tabelados para os comprimentos de onda em que determinados cromóforos absorvem, quando encontrados isolados, mas os efeitos da presença de outros grupos funcionais ou de elementos muito electronegativos (halogéneos) podem provocar desvios dos valores de λ tabelados. Apesar de não fornecer dados conclusivos, um espectro UV-Vis permite detectar a presença de cromóforos na molécula, e assim obter alguma informação estrutural. Esta via é especialmente útil em química orgânica, em conjugação com outras técnicas (Lambert *et al.*, 1998).

A grande utilidade desta técnica é na análise quantitativa. As suas vantagens são:

- gama de compostos analisáveis muito abrangente (compostos orgânicos, inorgânicos e biológicos);
- Elevada sensibilidade;
- Facilidade de utilização;
- Possibilidade de análise de amostras não-absorventes, por conversão destas em espécies com actividade em UV-Vis (ex.: formação de complexos metálicos para a detecção dos últimos).

Quando os valores de absorvância estão compreendidos entre 0 e 1, há uma relação linear da intensidade de absorvância e a quantidade de cromóforos absorventes, a um λ fixo. Essa relação é explicada pela conhecida lei de Beer:

$$Abs = \epsilon l C \quad \text{ou} \quad Abs = l \cdot \sum_i \epsilon_i C_i \quad (\text{eq. 2.4})$$

Um espectrofotómetro de UV-Vis consiste essencialmente em 4 elementos: a *fonte* de luz UV-visível, o *monocromador*, o *porta-amostra* e o *detector*. Os espectrofotómetros de UV-Vis podem operar com feixe único ou duplo, sendo que o último tipo é o mais utilizado por eliminar facilmente as interferências da célula de amostra, reflectância da amostra, etc.

Dos diferentes componentes de um espectrofotómetro, o mais variável é o porta-amostras, uma vez que depende do estado físico da amostra. As amostras utilizadas em UV-Vis são frequentemente líquidas, quer sejam líquidos puros ou compostos solubilizados num solvente. A obtenção do espectro baseia-se na detecção da luz transmitida pela amostra. No caso de amostras opacas ou sólidas, a detecção é feita por reflectância ou dispersão da amostra. As amostras líquidas são colocadas em células de quartzo ou vidro, com dimensões muito precisas. As células de vidro não podem ser usadas para UV porque este material absorve nesta gama, ao passo que o quartzo é transparente para comprimentos de onda superiores a 180 nm.

A fonte de radiação UV-Vis mais comum é um sistema combinado de lâmpadas de tungsténio e deutério, que emitem na zona do visível e na zona dos UV, respectivamente. A radiação emitida pela fonte passa pelo monocromador e é dividida nos vários comprimentos de onda. Os monocromadores mais usuais são prismas ópticos ou grelhas de difracção. Um sistema de espelhos divide a radiação incidente em dois feixes iguais (nos modelos que operem em duplo feixe), sendo um feixe direccionado para a *referência* e o outro para a amostra. Ambos são posteriormente enviados para o detector, que mede a diferença de intensidade dos feixes para

cada comprimento de onda e envia os dados para um sistema informático posterior, que fará a aquisição do espectro.

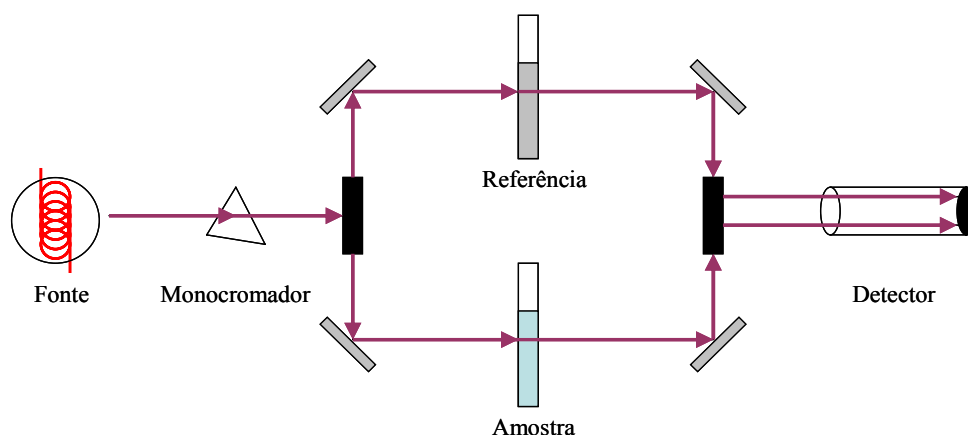


Fig. 2.6: Esquema da sequência de componentes de um espectrofotômetro UV-Vis de duplo feixe.

2.1.3 Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS) e de Emissão Atômica (AES)

As técnicas de espectroscopia atômica são de natureza diferente das restantes técnicas espectroscópicas descritas previamente, vocacionadas para análise molecular. Nas técnicas de espectroscopia atômica, a amostra é previamente atomizada, e após interação com radiação electromagnética produz um espectro *descontínuo* de absorção, emissão ou de fluorescência. Estando a amostra atomizada, os estados vibracionais, rotacionais e efeitos indutivos presentes numa ligação química são eliminados. O espectro resultante consiste em transições electrónicas bem definidas, na forma de *linhas*. O número de linhas do espectro de um elemento dependerá do número de electrões excitáveis do mesmo, bem como dos estados excitados possíveis para o mesmo electrão.

Existem diferentes métodos de atomização da amostra. O método mais utilizado é a *atomização por chama*.

A interação da amostra atomizada com radiação electromagnética na gama do UV-Vis pode resultar em três fenómenos: absorção de radiação, emissão de radiação ou fluorescência. A espectroscopia de absorção atômica foi a técnica mais utilizada nesta tese, embora a espectroscopia de emissão também tenha sido utilizada num pequeno número de amostras, posteriormente indicadas. A fluorescência não foi abordada e por isso não será comentada nesta secção.

As técnicas de espectroscopia atômica permitem a análise qualitativa e quantitativa de cerca de 70 elementos (Skoog *et al.*, 1996). As vantagens associadas com esta técnica são a elevada sensibilidade (com limites de detecção da ordem das partes por milhão ou por bilhão), rapidez de análise, facilidade de operação dos instrumentos e custo de operação baixo. O grande campo de aplicação desta técnica é a determinação analítica de metais em solução aquosa (elementos metálicos).

O principal componente de um espectrofotômetro atômico é o atomizador da amostra. Dependendo do método empregue para a atomização, será possível operar com espectro de absorção (AAS), emissão (AES) ou fluorescência (AFS).

No trabalho experimental realizado, a quantificação de metais em solução foi feita recorrendo a espectroscopia de absorção atômica por atomização de chama. Esta técnica recorre a um atomizador composto por um nebulizador da amostra (amostras liquefeitas) que conecta com um queimador laminar. O nebulizador força um gás de arraste a alta pressão contra um fluxo da amostra, resultando na vaporização da mistura, que é posteriormente injectada no queimador. O queimador usa um gás combustível para reduzir ou oxidar a amostra. Os combustíveis mais utilizados são o acetileno ou o protóxido de azoto, consoante o elemento a analisar. O queimador é posicionado entre uma fonte de luz monocromática e um detector, e a interacção entre a amostra e a radiação ocorre na zona de chama. O comprimento de onda da radiação emitida pela fonte é regulado em função do elemento a analisar, uma vez que cada elemento terá linhas de absorção espectrais próprias. Pode-se ajustar a sensibilidade do método com uma escolha criteriosa do comprimento de onda, uma vez que a intensidade de absorção da radiação é diferente para cada linha do espectro de absorção atômica de um elemento. A figura 2.7 apresenta o esquema do espectrofotómetro AAS utilizado:

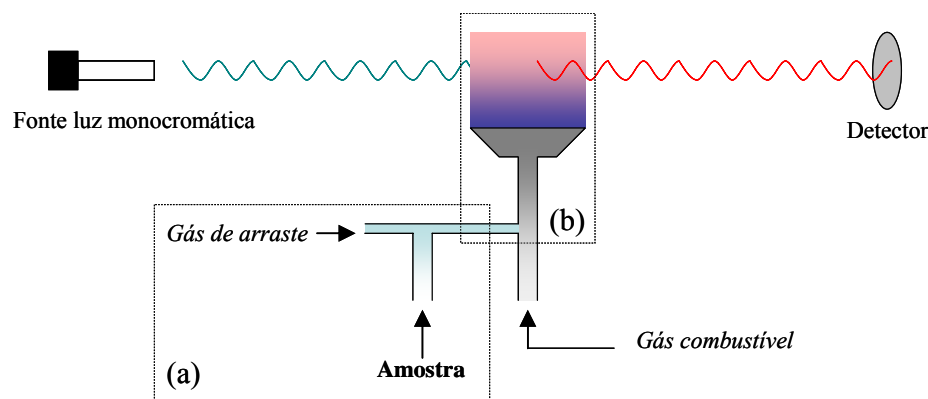


Fig. 2.7: Esquema de um espectrofotómetro de AAS com atomização por chama. Os componentes assinalados com (a) e (b) são, respectivamente, o nebulizador e o queimador laminar.

2.2 Técnicas de análise superficial

2.2.1 Difracção de raios-X (XRD)

A difracção de raios-X é uma técnica importante na caracterização de materiais cristalinos. Esta técnica baseia-se no fenómeno de difracção da radiação, que ocorre quando uma dada radiação electromagnética incide sobre partículas com dimensões semelhantes ao comprimento de onda dessa radiação. No caso particular da radiação na região dos raios-X, o seu comprimento de onda é da ordem de grandeza das distâncias entre átomos numa ligação química.

Nos sólidos cristalinos, podemos estabelecer planos compostos pelas camadas de átomos dispostos segundo o arranjo estrutural próprio. Estes planos apresentam uma elevada densidade atómica e consequentemente, electrónica. Este facto leva a que a quantidade dos fotões difractados por colisão elástica com os electrões seja elevada, que por sua vez origina um fenómeno de interferência dos fotões difractados. Este é um caso particular resultante de colisões perfeitamente elásticas entre fotões e electrões. Se a geometria formada pela disposição dos planos cristalinos com o ângulo de incidência da radiação permitir que os vários fotões difractados pelos diferentes planos se encontrem em fase, a interferência é construtiva e será observada a difracção (Jenkins, 2000). O esquema da figura 2.8 ilustra o fenómeno de difracção de raios-X pelos planos atómicos de um sólido cristalino:

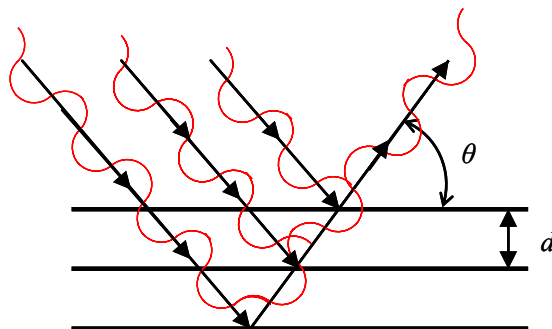


Fig. 2.8: Esquema da difracção de raios-X de uma radiação incidente, com interferência construtiva dos fotões difractados.

Como se pode constatar no esquema da figura 2.8, é possível que haja mais que um plano a contribuir para a refracção a um dado ângulo, o que origina uma maior intensidade da radiação difractada a esse mesmo ângulo. Sabendo que o valor de d (distância dos planos inter-atómicos),

o comprimento de onda da radiação (λ) e o ângulo θ são parâmetros intervenientes na difracção, a condição

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{eq. 2.5})$$

interpreta a conhecida *Lei de Bragg*. Este é o princípio fundamental da caracterização por XRD, uma vez que diferentes arranjos cristalinos originam padrões de difracção únicos.

A técnica de XRD é considerada essencial na caracterização estrutural de zeólitos (Lentys & Lercher, 2001). A distância dos planos interplanares de um zeólito é dada por d_{hkl} , em que hkl são os *índices de Miller* (paralelismo com as orientações xyz). A equação 2.5 pode ser adaptada ao caso particular de um cristal zeolítico, e substituindo d por d_{hkl} , temos

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{eq. 2.6})$$

É possível determinar a dimensão da célula unitária de um zeólito pela interpretação da equação 2.6. Em zeólitos do tipo FAU (os estudados nesta tese), a célula unitária tem geometria cúbica, e a dimensão da célula (a_0) tem um único valor, sendo obtida pela determinação das posições angulares das difracções, segundo a relação

$$a_0 = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta} \quad (\text{eq. 2.7})$$

A norma ASTM D 3942–80 define o método de determinação do parâmetro de malha de zeólitos do tipo FAU. Para o efeito, é calculado o valor de a_0 individual (pela equação 2.7) para os índices de Miller 533, 642 e 555 e feita a média dos valores obtidos. A posição dos planos referentes a estes índices é apresentada no difractograma do NaY, na figura 2.9:

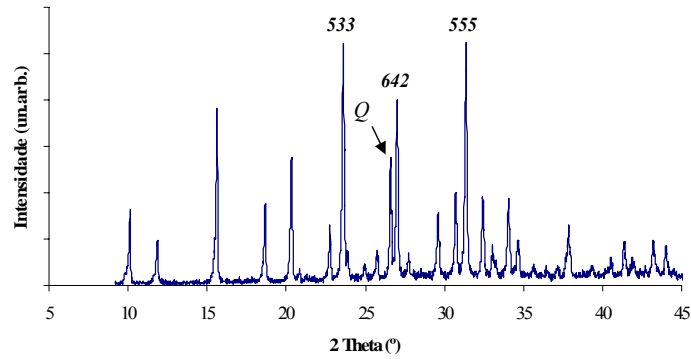


Fig. 2.9: Difratoograma do zeólito NaY apresentando os índices de Miller 533, 642 e 555. A posição do pico de difracção do padrão interno quartzo é assinalado por “Q”.

Uma informação importante que se retira por XRD é a razão Si/Al da rede cristalina do zeólito, que é útil para comparação com a razão Si/Al total, obtida por análise química. A obtenção da razão Si/Al de rede é feita determinando o número de átomos de Al da célula unitária, recorrendo ao parâmetro a_0 obtido pela norma referida. A determinação do número de alumínio (N_{Al}) é feita pela relação linear proposta por Breck e Flanigen (equação 2.8).

$$N_{Al} = 115,2(a_0 - 24,191) \quad (\text{eq. 2.8})$$

Esta determinação baseia-se no facto das ligações químicas Si–O e Al–O apresentarem diferentes comprimentos de ligação, que conduzirão a uma maior ou menor dimensão da célula unitária. O factor 24,191 corresponde ao parâmetro de malha para um zeólito FAU puramente silícico ($N_{Al} = 0$). Sabendo N_{Al} , e sabendo que na célula unitária de um zeólito FAU existem 192 átomos T, o valor de Si/Al de rede é obtido por

$$\text{Si/Al} = \frac{192 - N_{Al}}{N_{Al}} \quad (\text{eq. 2.9})$$

Num difractómetro de Raios-X, o detector é montado num braço rotativo, com o porta-amostras posicionado no centro da circunferência descrita pelo braço. A fonte de raios-X e a amostra encontram-se imobilizadas. A figura 2.10 apresenta o esquema da disposição dos componentes de um difractómetro de raios-X:

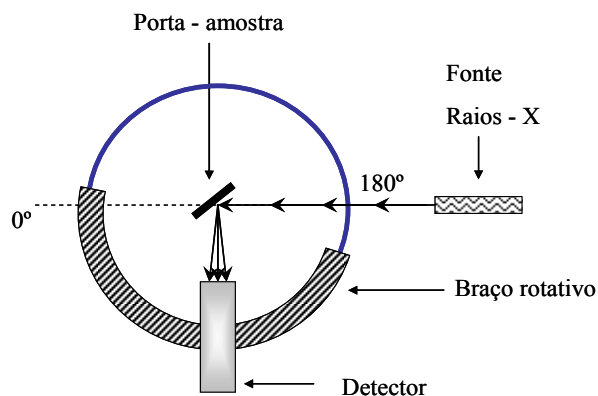


Fig. 2.10: Esquema de um difractômetro de raios – X, mostrando o posicionamento relativo do porta-amostras, fonte e detector.

A fonte contém uma unidade e aceleração de electrões que atingem um alvo de metal, gerando raios–X. O comprimento de onda dos fotões de raios–X assim gerados depende do metal utilizado. O mais utilizado é o cobre, que emite as linhas espectrais $K\alpha$ e $K\beta$. Destas, a mais utilizada é a $K\alpha$, por produzir o feixe com maior intensidade. Esta linha é na realidade um duplete de linhas muito próximas, com $\lambda_{K\alpha1}$ de 0,15405 nm e $\lambda_{K\alpha2}$ de 0,15443 nm (Kroschwitz, 1990), por isso é comum utilizar-se o valor médio. O feixe é direccionado à amostra de forma contínua, enquanto o detector percorre os vários ângulos 2θ . São contabilizados os fotões de raios–X que atingem o detector para cada ângulo e o difractograma final é obtido traçando a intensidade da radiação detectada em função do ângulo 2θ .

2.2.2 Microscopia de Varrimento Electrónico (SEM)

A microscopia de varrimento electrónico (SEM) é uma técnica de caracterização superficial de grande utilização em ciência de materiais estruturados. Apesar de não permitir resoluções como em microscopia de transmissão electrónica (TEM), a sua resolução é bastante superior às resoluções permitidas por microscopia óptica, permitindo resoluções inferiores ao micrómetro. As principais vantagens da SEM são a rapidez de análise, grande profundidade de campo (possibilitando o rápido deslocamento entre zonas observadas na amostra), fácil interpretação das imagens obtidas e comodidade na preparação das amostras (Kroschwitz, 1990).

A técnica de SEM consiste em incidir um feixe de electrões de energia elevada directamente na amostra e proceder à detecção dos electrões reflectidos pela mesma. Os electrões podem ser produzidos de diferentes formas. Quando o feixe de electrões colide com os átomos da superfície ocorrem três fenómenos:

- a colisão é elástica (sem perda significativa da energia) e os electrões incidentes são dispersos a vários ângulos, com energias de valores próximos ao da energia inicial do feixe – são os *electrões principais* (ou *dispersos*). Estes electrões são essencialmente gerados por colisão com núcleos atómicos;

- a colisão é inelástica (ocorre com perda de energia) e o choque dos electrões incidentes ou principais com a nuvem electrónica do átomo provoca o arraste dos electrões externos do átomo. Os electrões assim arrastados são projectados com energias mais baixas do que os principais. A probabilidade de ocorrerem é maior do que a dos electrões principais uma vez que são formados por colisões menos energéticas. Estes electrões são chamados *secundários*;

- se a colisão do feixe originar o arraste de um electrão das orbitais interiores do átomo da amostra, o relaxamento ao estado fundamental ocorre com emissão de um fóton de raios-X. O comprimento de onda do fóton é característico do elemento do qual o electrão interno foi arrastado.

A figura 2.11 apresenta um diagrama dos fenómenos descritos:

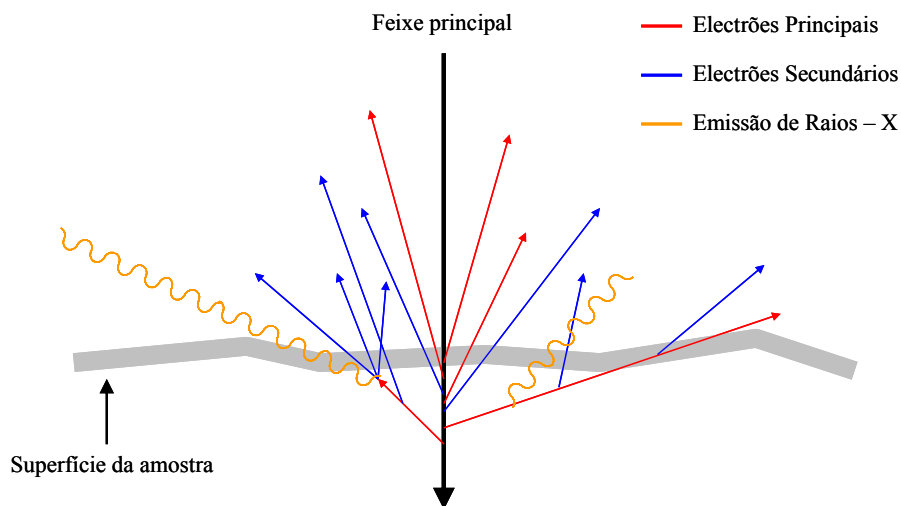


Fig. 2.11: Efeitos da colisão de um feixe de electrões na superfície de um material condutor.

A principal fonte de electrões detectáveis é a via secundária. O feixe principal penetra na amostra até que a sua energia não seja suficiente para arrastar electrões. A profundidade máxima

depende de vários factores, tais como a energia inicial do feixe, a densidade do material, os elementos que atravessa, entre outros. A imagem de SEM forma-se pelo varrimento contínuo da superfície pelo feixe de electrões, baseada na detecção de um só tipo de electrões emitidos (análise mais rápida) ou pela detecção dos diferentes tipos (análise mais demorada, mas com melhor resolução).

A técnica de SEM é aplicável a qualquer tipo de amostras, sendo requisito essencial que a amostra seja condutora. Para amostras deste tipo não é necessária preparação prévia e podem ser prontamente analisadas. As amostras não-condutoras necessitam de ser recobertas com uma superfície condutora, de forma a evitar acumulação de cargas superficiais que impeçam o feixe de atingir a amostra. O revestimento usual consiste num filme metálico finamente depositado na superfície.

Um microscópio SEM básico consiste numa fonte de electrões, um sistema de detecção dos diferentes tipos de radiação gerada, e um sistema de processamento do sinal. A figura 2.12 apresenta o esquema da disposição destes componentes num microscópio SEM:

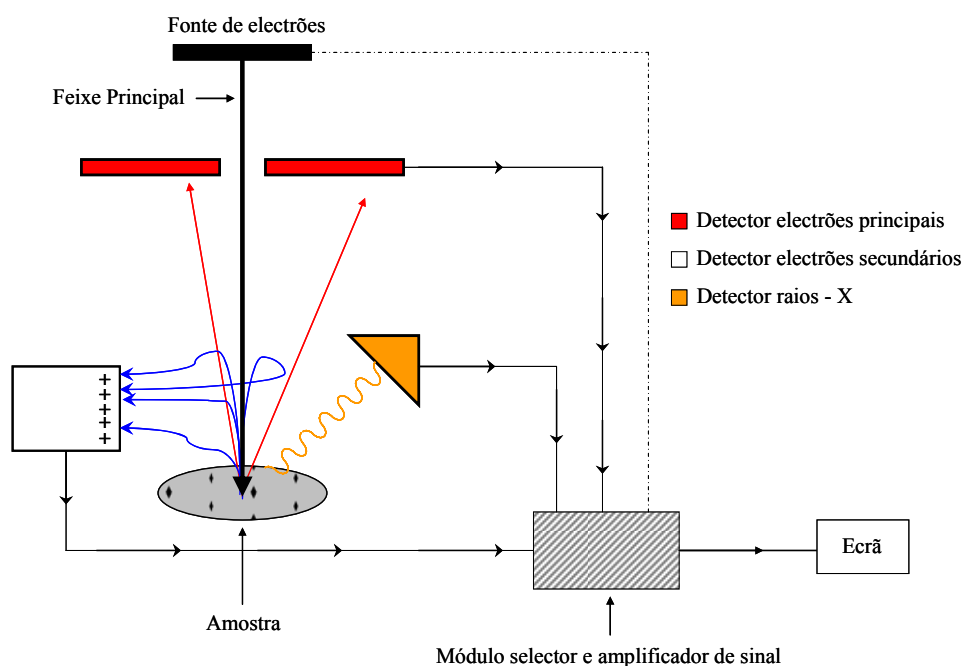


Fig. 2.12: Esquema do funcionamento de um microscópio de SEM.

A fonte de electrões pode ser de vários tipos, mas a função principal é acelerar electrões, condensando-os num feixe de grande intensidade e de pequeno diâmetro (tipicamente inferior a 5 nm). As diferenças de potencial utilizadas na aceleração dos electrões são elevadas, entre 1 a 40 kV.

A imagem pode ser obtida a partir de qualquer uma das radiações detectadas. Como a radiação de electrões secundários é a mais abundante, esta é a mais utilizada para visualização em tempo real, mas para obtenção de imagens nítidas, utilizam-se os sinais obtidos por todos os detectores (o detector de raios-X só produz informações dos elementos superficiais da amostra, não servindo para o levantamento morfológico da mesma).

Os detectores de electrões principais são posicionados com alguma distância da amostra, dado que estes electrões possuem energias e velocidades elevadas. O detector de electrões secundários possui uma carga positiva na superfície, que captura estes electrões que, por serem menos energéticos do que os principais, não possuem velocidade suficiente para permitir o escape. Este tipo de detector é posicionado próximo da amostra.

O módulo controlador permite a selecção e/ou combinação dos sinais provenientes dos detectores. Além de processar esse sinal e direccioná-lo para um ecrã, este módulo está ligado à fonte para regular a intensidade do feixe em função da intensidade do sinal detectado.

2.3 Técnicas de Análise Térmica

2.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Termogravimétrica Diferencial (DTG)

A termogravimetria é o ramo das técnicas térmicas que estuda a variação da massa de uma amostra em função da temperatura. A técnica pode ser utilizada com varrimento da temperatura (ensaio dinâmico) ou a temperatura constante (ensaio isotérmico).

Esta técnica é aplicável a materiais com propriedades físicas ou químicas dependentes da temperatura. Segundo Hatakeyama & Quinn (1994), nem todos os fenómenos térmicos a que um material possa ser sujeito envolvem variação de massa (tais como cristalização, fusão, transição vítrea). No entanto, certos fenómenos importantes incluem variação da massa do material e são observáveis por TGA. Esses fenómenos podem ser decomposição, oxidação, vaporização ou sublimação e adsorção/dessorção.

Uma análise TGA com varrimento de temperatura resulta numa curva termogravimétrica, em que se traça a massa da amostra (ou a variação de massa em percentagem) vs. temperatura. A figura 2.13 apresenta o aspecto geral de uma curva TGA, com exemplos dos fenómenos térmicos possíveis:

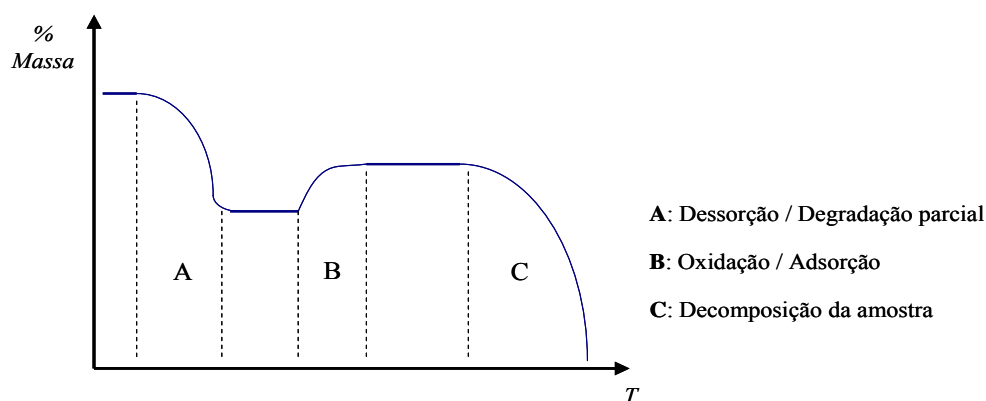


Fig. 2.13: Curva TGA com ocorrência dos diferentes fenômenos térmicos, indicados na legenda.

Os dados mais relevantes que se obtêm por análise directa da curva TGA são os intervalos de temperatura a que um material é estável, e nos intervalos em que não seja, a quantificação da perda ou ganho de massa.

Ao contrário de outras técnicas analíticas, a forma e valores de uma curva TGA de um material não é característica, dependendo de vários factores. O mais importante é a velocidade de aquecimento a que a amostra é sujeita, uma vez que a resposta térmica do material não varia linearmente com a velocidade do aquecimento. Esta influencia a posição das temperaturas iniciais e finais dos eventos térmicos, sendo que velocidades mais lentas correspondem a temperaturas mais baixas das ocorrências no material. Por esse facto, só são comparáveis materiais cujas curvas TGA tenham sido realizadas à mesma velocidade de aquecimento.

Os outros factores que interferem nos resultados da análise TGA são a massa de amostra colocada, a dimensão das partículas, o tipo e/ou a forma do cadinho utilizado.

Em certos casos, a análise TGA não permite obter conclusões precisas, como por exemplo, quando uma curva apresenta sobreposição de fenômenos diferentes que ocorram à mesma temperatura. Uma forma de contornar esse problema é fazer um estudo por análise termogravimétrica diferencial (DTG). Este estudo é um complemento da análise TGA e consiste numa curva da derivada de variação de massa vs. temperatura. O gráfico DTG apresentará valores máximos ou mínimos que indicam a maior velocidade de variação de massa registada para o fenómeno térmico ocorrido. Nas zonas em que a variação de massa é nula, o valor de DTG é zero. A figura 2.14 apresenta o aspecto da sobreposição de uma curva TGA com a respectiva curva DTG.

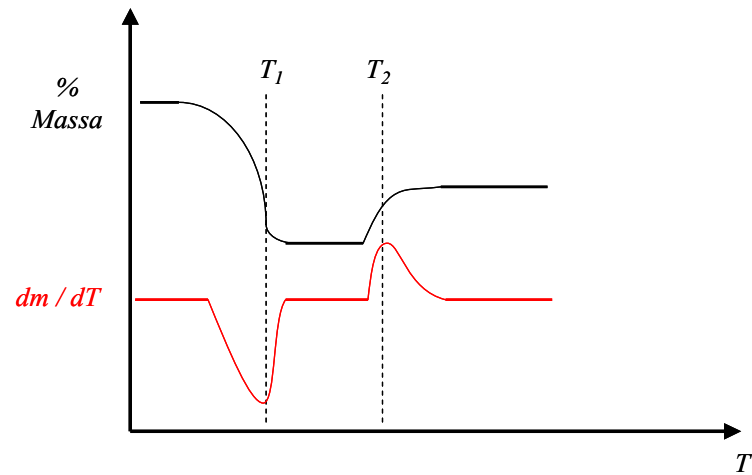


Fig. 2.14: Curvas TGA (preto) e DTG (vermelho) mostrando os fenômenos possíveis. As temperaturas assinaladas (T_1 e T_2) correspondem a máximos ou mínimos da curva DTG.

Esta análise permite maior detalhe sobre as informações retiradas da curva TGA. Um exemplo desta capacidade é ilustrado na figura 2.15, que mostra a sobreposição de curvas TGA e DTG da decomposição complexa de um material.

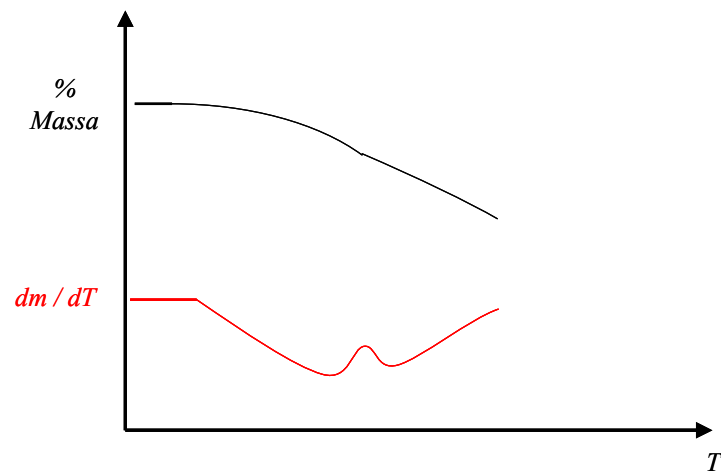


Fig. 2.15: Curvas TGA (preto) e DTG (vermelho) de um pormenor de uma curva de degradação com duas etapas sobrepostas.

Como podemos ver na figura 2.15, a análise DTG permite visualizar que o processo da degradação exemplificada consiste em duas etapas, com sobreposição. A curva DTG permite ainda determinar com maior precisão os intervalos de temperatura inicial e final a que ocorrem as variações de massa. Embora a área da superfície entre os máximos ou mínimos e o eixo dos xx corresponda à variação de massa ocorrida, a quantificação da perda ou ganho de massa é mais facilmente obtida por TGA.

No âmbito do trabalho experimental desenvolvido nesta tese, a técnica de TGA–DTG permite-nos averiguar a presença de compostos em zeólitos. Os zeólitos apresentam grande estabilidade térmica, e na gama de temperaturas estudadas não sofrem perdas de massa por decomposição. A única perda de massa registada numa curva TGA–DTG de um zeólito é atribuível à perda de água retida na estrutura. No entanto, se forem introduzidos compostos voláteis na estrutura (nomeadamente, complexos metálicos), a técnica de TGA–DTG permite não só a identificação da presença desses compostos, bem como a sua quantificação.

Um analisador termogravimétrico possui dois componentes básicos: uma microbalança e um forno. A microbalança está ligada a um porta-amstras que se encontra dentro do forno. A temperatura da amostra é regulada por um controlador de temperatura. A leitura da temperatura da amostra é feita por um termopar colocado o mais próximo possível do porta-amstras. A figura 2.16 apresenta um diagrama do funcionamento de um analisador TGA:

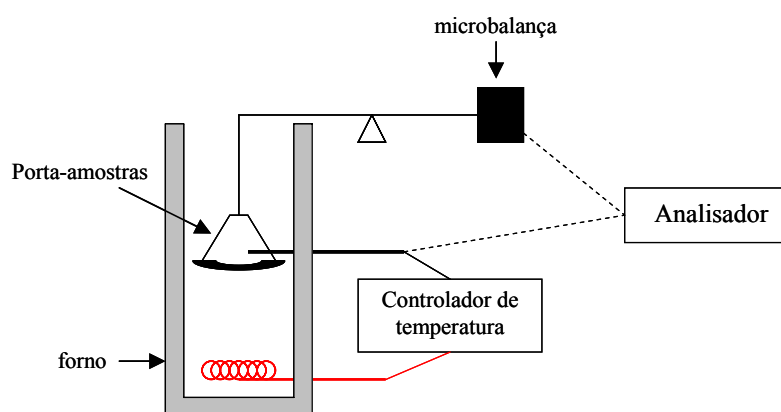


Fig. 2.16: Esquema do funcionamento de um analisador TGA.

O forno possui ainda uma entrada para gás de arraste, a fluxo constante. O gás de arraste elimina da câmara do forno todos os produtos que se libertam da reacção. A escolha do gás de arraste a utilizar depende do tipo de reacções que se pretenda estudar. Apenas um fenómeno térmico depende da atmosfera utilizada – a oxidação. Para estudar este fenómeno, é necessário utilizar atmosferas com oxigénio. Por outro lado, caso se pretenda impedir a oxidação do material, ou a nos casos em que o material não oxida, recorre-se a uma atmosfera inerte (N_2 , He, etc.). As amostras não são colocadas directamente no porta-amstras, mas sim acondicionadas em cadinhos, sendo estes abertos ou fechados. O material do qual são feitos impõe limitações na utilização em TGA. Como exemplos, um cadinho de alumínio não suporta temperaturas superiores a 600 °C, ao passo que um cadinho de platina poderá ser utilizado a temperaturas superiores a 1000 °C.

CAPÍTULO 3

TRABALHO EXPERIMENTAL

CAP. 3 TRABALHO EXPERIMENTAL

Tal como foi referido anteriormente, o trabalho desenvolvido nesta tese enquadra-se em duas áreas distintas. Na primeira parte será apresentado o procedimento experimental para os estudos de bio sorção de Cr (VI) e Fe (III) suportada em zeólitos. Posteriormente será apresentado o procedimento utilizado nos estudos de catálise. A última secção resume as condições instrumentais e procedimentos utilizados para as várias técnicas analíticas utilizadas neste trabalho.

3.1 ESTUDOS DE BIOSORÇÃO DE CRÓMIO E FERRO

3.1.1 Suportes sólidos utilizados

Foram utilizados zeólitos NaY e NaX, cedidos pela Grace GmbH, Alemanha. Os zeólitos utilizados apresentavam-se na forma de pó branco finamente dividido.

A análise elementar destes zeólitos resultou na fórmula de célula unitária de $\text{Na}_{49,5}\text{Al}_{49,5}\text{Si}_{142,5}\text{O}_{384}$ para o NaY e $\text{Na}_{73}\text{Al}_{73}\text{Si}_{119}\text{O}_{384}$ para o NaX, o que corresponde uma razão Si/Al de 2,88 e 1,63 para o NaY e NaX, respectivamente.

No caso dos estudos de tratamento superficial ao zeólito NaY foi utilizado um lote proveniente da *Zeolyst, Inc.*, cuja razão Si/Al é de 2,83.

3.1.2 Preparação dos suportes sólidos

Os zeólitos NaX e NaY foram previamente calcinados num forno modelo Termolab, equipado com controladores de fluxo de gases e controlador de temperatura. Foi utilizado um reactor tubular de vidro com secção de placa porosa.

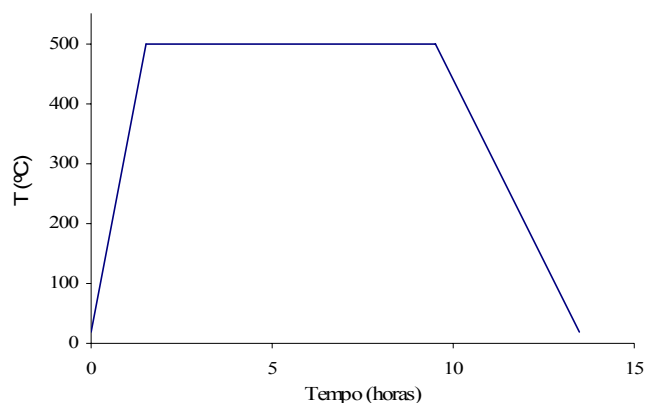


Fig. 3.1: Diagrama da temperatura em função do tempo, durante a calcinação.

Os zeólitos foram calcinados de acordo com o programa de temperatura da figura 3.1, sob um caudal de ar seco de $30 \text{ mL}_{\text{ar}} \cdot \text{min}^{-1}$. A rampa inicial corresponde a um aquecimento com velocidade de $5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por minuto até se atingir a temperatura de $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$; mantém-se esse patamar durante 8 horas e segue-se um arrefecimento lento até à temperatura ambiente (aprox. 4 horas).

A calcinação garante que o zeólito fica livre de quaisquer resíduos presentes tais como produtos da síntese do zeólito, água, matéria orgânica, etc. A perda de massa registada nos zeólitos após calcinação foi entre 20 a 25 %, sendo principalmente devida à libertação da água retida na estrutura cristalina.

3.1.3 Preparação do inóculo para os ensaios de biossorção

A bactéria *Arthrobacter viscosus* utilizada neste trabalho é proveniente da Coleção Espanhola de Culturas Tipo da Universidade de Valência. A estirpe foi conservada em “*slants*”, a uma temperatura entre 4 a $7 \text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo utilizado o meio de cultura sugerido pelo fornecedor, constituído por:

- Extracto de Malte	3 g/L
- Extracto de Levedura	3 g/L
- Peptona	5 g/L
- Glucose	10 g/L
- Agár	15 g/L

A diluição destes constituintes foi feita em água destilada e o pH do meio é acertado a pH 7.0 com solução de NaOH 1M antes da esterilização do meio de cultura, em autoclave a 120 °C, durante 20 minutos.

Os meios de cultura destinados a preparar o inóculo dos ensaios de bioadsorção são idênticos ao anterior, com a exclusão do agár.

Para a realização dos ensaios de bioadsorção, o inóculo é previamente preparado em 500 mL de meio de cultura sem agár inoculado com *Arthrobacter* v. 24 h antes do início dos ensaios de bioadsorção. Para garantir condições ótimas para o crescimento bacteriano, o meio inoculado é colocado numa incubadora orbital Certomat a 28 °C com agitação moderada (125 rpm). A temperatura utilizada (28 °C) é a temperatura ótima de crescimento indicada pelo fornecedor da estirpe.

Para aferir das quantidades de biomassa dos inóculos utilizados nos vários ensaios, são registados os valores de DO a 620 nm, com diluição 1:4 ($DO_{1/4}$). Os valores de $DO_{1/4}$ registados para os vários inóculos utilizados estão compreendidos entre os 0,8 e 0,9, não havendo portanto diferenças significativas nas quantidades de biomassa utilizadas em cada série de ensaios.

3.1.4 Realização das isotérmicas de adsorção de Cr (VI) e Fe (III)

- Isotérmicas de adsorção de Cr (VI)

Todo o material de vidro destinado ao contacto com soluções de Cr foi previamente lavado com água destilada e HNO_3 , de modo a evitar eventuais contaminações.

As isotérmicas de adsorção de Cr (VI) foram realizadas com 6 soluções aquosas de dicromato de potássio, $K_2Cr_2O_7$ (Riedel, p.a.). As concentrações estudadas foram de 10, 20, 50, 100, 150 e 250 mg_{Cr}/L para ambos os zeólitos, NaY e NaX. Os ensaios foram realizados em séries idênticas, denominadas A, B e C, sendo que cada série compreende as 6 concentrações estudadas. O recurso a 3 séries homólogas tem como objectivo aumentar o tempo de repouso de

cada uma das réplicas entre duas recolhas de amostra sucessivas, de forma a evitar perturbar o equilíbrio estabelecido em cada matraz. Foram medidos os pH inicial e final para as diferentes concentrações.

TABELA 3.1. Dados das soluções de crómio utilizadas.

Solução (mg _{Cr} /L)	Massa K ₂ Cr ₂ O ₇ para 1 L solução (mg)	pH Inicial
10	28.3	4.67
20	56.6	4.59
50	141.5	4.57
100	283.0	4.22
150	424.5	4.22
250	707.5	3.97

Inicialmente pesou-se 1,00 g de zeólito NaX ou NaY previamente calcinados, em cada matraz. Seguidamente, são transferidos 150 mL de solução de Cr e 15 mL do meio de cultura de *Arthrobacter viscosus*, preparado de acordo com a descrição em 2.1.2. Neste ponto é recolhida uma amostra, referente ao estado inicial do sistema. Os matrizes são rolhados e colocados numa incubadora orbital Certomat com temperatura regulada a 28 °C, em agitação moderada (cerca de 125 rpm).

As amostras seguintes são recolhidas a um ritmo diário retirando 1 mL de cada solução de uma das três séries de concentrações de crómio (A, B ou C), em alternância.

Cada amostra recolhida é imediatamente centrifugada e a solução sobrenadante é armazenada para futura análise por EAA, sendo o resíduo sólido depositado rejeitado (zeólito e biomassa). Este procedimento foi mantido ao longo de 9 dias. A escolha deste tempo experimental baseou-se numa previsão de tempo para atingir o equilíbrio do sistema, que se confirmou posteriormente.

- Isotérmicas de adsorção de Fe (III)

As isotérmicas de adsorção do Fe (III) foram realizadas de um modo idêntico às do Cr, excepto nos valores das concentrações das soluções que foram empregues. Neste caso, as soluções foram preparadas a partir de tricloreto de ferro hexahidratado, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Riedel, p.a.) e os valores das concentrações das soluções utilizadas foram de 2, 5, 10, 25, 50 e 100 $\text{mg}_{\text{Fe}}/\text{L}$. O pH inicial e final de cada solução foi também medido para o ferro.

TABELA 3.2. Dados das soluções de ferro utilizadas.

Solução ($\text{mg}_{\text{Fe}} / \text{L}$)	Massa $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mg) para 1 L solução	pH inicial
2	10	8.3
5	24	7.7
10	96	7.1
25	242	6.5
50	484	5.1
100	968	4.6

O procedimento é exactamente igual ao que foi descrito para o crómio, com os mesmos parâmetros (volumes de solução, massa de zeólito, quantidade de meio de cultura, temperatura, agitação, tempo de ensaio, etc.). O procedimento de recolha das amostras é também idêntico ao crómio.

3.1.5 Ensaio de tratamento superficial ao zeólito NaY

O NaY foi submetido a um tratamento superficial com solução aquosa de NaOH, em dois ensaios separados. As condições experimentais dos ensaios foram idênticas, variando-se apenas o tempo de arrefecimento da mistura antes da recuperação do sólido por filtração.

A escolha de diferentes tempos de arrefecimento teve por base a avaliação da influência deste parâmetro no tratamento superficial do NaY.

Para cada um dos tratamentos superficiais do NaY foram utilizadas 25 g do zeólito calcinado. O zeólito foi transferido para um balão de fundo redondo de 500 mL, ao qual se adicionaram 250 mL de uma solução de NaOH a 2 mol.dm^{-3} .

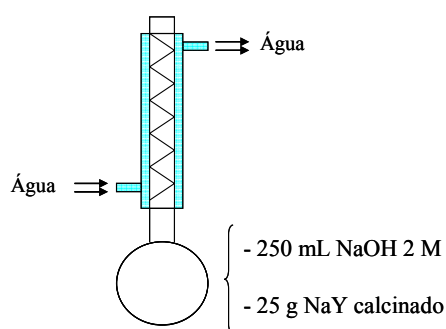


Fig. 3.2: Montagem experimental para o tratamento do zeólito NaY.

Após refluxo de 1 hora, o zeólito modificado arrefeceu à temperatura ambiente durante 12 horas antes de ser filtrado, no 1º ensaio. No 2º ensaio foi imediatamente filtrado após refluxo.

O NaY modificado em cada um dos ensaios de tratamento foi novamente calcinado antes da utilização para ensaios de biossorção de Cr (VI). A avaliação dos parâmetros de malha e razões Si/Al de rede do NaY antes e após tratamento aplicado foi efectuada por XRD.

3.1.6 Recuperação de amostras sólidas a partir das soluções

Após a conclusão das isotérmicas, os resíduos sólidos (o sistema biomassa–zeólito) são recuperados das soluções por filtração sob vácuo, com recurso a um funil de placa porosa de diâmetro médio dos poros 10 a 16 μm , sendo lavados com 50 mL de água ultrapura e 50 mL de etanol absoluto, consecutivamente. São posteriormente colocados a secar numa estufa a 60 °C durante 24 horas e guardados para futura(s) análise(s).

3.1.7 Notação e nomenclatura utilizadas nas amostras de zeólitos

Após tratamento, os zeólitos são identificados com o prefixo do metal utilizado nos estudos de biossorção. O número apenas refere-se à concentração inicial de metal da solução de onde é proveniente, i.e., o zeólito NaY proveniente da biossorção de Cr da solução de 100 $\text{mg}_{\text{Cr}}/\text{L}$ terá a notação CrNaY 100.

No caso do NaY modificado com NaOH, a única alteração da regra prende-se com a utilização dos nomes NaY_A e NaY_B para diferenciar o zeólito NaY que sofreu tratamento mais prolongado e menos prolongado, respectivamente. A referência ao metal e concentração do mesmo é idêntica à indicada anteriormente (ex.: CrNaY_A 100).

3.2 ESTUDOS DE IMOBILIZAÇÃO DE COMPLEXOS METÁLICOS

3.2.1 Procedimento geral utilizado na imobilização de complexos de crômio e ferro

Os suportes sólidos provenientes dos ensaios de biossorção foram recolhidos por filtração. Após secagem a 60 °C foram calcinados a 500 °C tal como descrito em 3.1.2, de forma a remover toda a biomassa presente no zeólito e ao mesmo tempo promover a migração do metal residual para o interior da estrutura zeolítica.

Na imobilização *in-situ* dos complexos metálicos no interior da estrutura dos zeólitos utilizaram-se ligandos sintetizados pelo Departamento de Química da Universidade do Minho, sendo estes derivados de cloro-piridazinas. As suas estruturas estão ilustradas na fig. 3.3 e a sua síntese será abordada no capítulo 5:

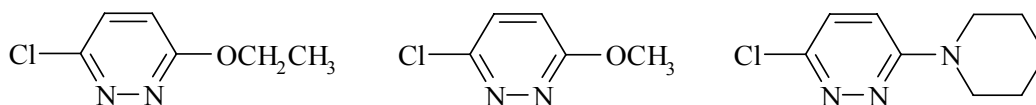


Fig. 3.3: Estruturas dos ligandos utilizados: (da esquerda para a direita) 6-etoxi-3-cloropiridazina, 6-metoxi-3-cloropiridazina e 6-piperidino-3-cloropiridazina.

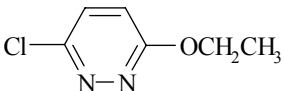
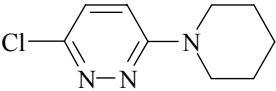
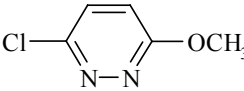
O procedimento de imobilização de complexos dos metais em zeólitos utilizado neste trabalho é baseado no método da síntese do complexo *in-situ*. Maurya *et al.* (2004) utilizaram este procedimento para sintetizar complexos de Cr (III) e Fe (III) em NaY. O método compreende 3 etapas: síntese *in-situ* do complexo, estabilização do complexo e purificação por extracção sólido-líquido (ou por “soxhlet”) dos compostos não imobilizados.

Para a síntese dos complexos *in-situ* foram adicionadas 500 mg de zeólito contendo Cr ou Fe a uma solução de 100 mg de ligando em 100 mL de éter dietílico. A suspensão foi refluxada durante 24 horas e o material sólido obtido foi filtrado, lavado com acetona e seco a 60 °C durante um tempo mínimo de 12 horas. A variação da concentração de ligando foi avaliada por UV-Vis. A amostra é preparada recolhendo 50 µL da solução e diluindo com éter dietílico para um volume final de 10 mL.

Após a síntese procedeu-se à estabilização do complexo formado com uma solução de NaCl 0,01 M. Para tal, o material seco foi colocado em 50 mL da solução de NaCl e a mistura é colocada em agitação durante 24 horas. O zeólito é recuperado por filtração e seco em estufa a 60 °C.

Posteriormente é feita uma purificação do material por extracção sólido-líquido com 60 mL de etanol absoluto, durante 6 horas. Esta etapa remove as moléculas de ligando não coordenadas com os metais, bem como possíveis complexos adsorvidos na superfície externa do zeólito (não imobilizados). Após a extracção o sólido foi recolhido e seco a 60 °C antes de ser armazenado para futuras análises. A solução de etanol foi recolhida e analisada por UV-Vis. A tabela 3.3 apresenta as diferentes combinações ligando/suporte estudadas no âmbito da tese:

TABELA 3.3: Combinações de ligando/suporte estudadas.

Ligando	Nome	Nome abreviado	Zeólitos Utilizados
	6-etoxi-3-cloropiridazina	PyEt	CrNaY 100 CrNaX 100 FeNaY 100
	6-piperidino-3-cloropiridazina	PyP	CrNaY 100 FeNaY 100
	6-metoxi-3-cloropiridazina	PyMe	CrNaY 100

3.2.2 Preparação dos complexos metálicos na forma livre

Foi efectuado um estudo paralelo à encapsulação dos complexos em que os complexos foram gerados na forma livre (em solução).

Foram preparados três complexos de metais diferentes: complexo de Cr (VI); complexo de Cr (III) e complexo de Fe (III). Para a formação dos complexos referidos recorreu-se ao ligando 6-etoxi-3-cloropiridazina.

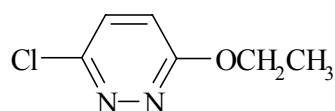


Fig. 3.4: Ligando 6-etoxi-3-cloropiridazina.

Os complexos metálicos foram sintetizados solubilizando ligando e um sal do metal em estudo em etanol, num balão de fundo redondo colocado em atmosfera de N_2 . A relação molar metal/ligando utilizada é de 1:2. Na tabela 3.4 estão indicadas as massas pesadas de cada composto.

TABELA 3.4: Massas das diferentes misturas reaccionais para a síntese de complexos metálicos.

Balão nº1		Balão nº 2		Balão nº3	
Composto	Massa (mg)	Composto	Massa (mg)	Composto	Massa (mg)
$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	51	$K_2Cr_2O_7$	30	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	60
Ligando	90	Ligando	90	Ligando	72

Cada uma das misturas é solubilizada em 50 mL de etanol (p.a. *Panreac*). Os sólidos são solúveis, à excepção do dicromato de potássio, cuja solubilização em etanol foi muito difícil e só possível após longo período de desgasificação do solvente.

Os balões são revestidos com folha de alumínio para proteger a mistura reaccional da acção da luz, de forma a prevenir fotocatalise de reacções indesejadas (como a formação de radicais livres). De seguida, os balões são colocados em atmosfera inerte (N_2) e a mistura é agitada moderadamente durante um período de 48 horas. Adicionou-se a cada balão tetrafenilborato de sódio em excesso, para estabilizar os complexos formados, e a mistura permaneceu em agitação por 24 horas. O solvente é extraído por vácuo e o resíduo sólido, constituído por uma mistura de complexo metálico e reagentes, é recolhido e armazenado à temperatura ambiente num excicador, para futura análise.

3.3 ENSAIOS DE CATÁLISE EM FASE GASOSA

A actividade catalítica dos catalisadores com Cr obtidos após bioissorção do mesmo metal foi testada na oxidação de um composto orgânico volátil. Os ensaios de catálise em fase gasosa foram realizados pelo Laboratório de Catálise em Química Orgânica da Universidade de Poitiers, França.

Foi estudada a oxidação do 1,2–diclorobenzeno ($C_6H_4Cl_2$) em corrente de ar húmido, catalisada pelos seguintes suportes sólidos: NaY, CrNaY 50, NaX, CrNaX 50 e CrNaX 100. Estes suportes foram recolhidos dos ensaios de bioissorção e calcinados para remover a biomassa aderida ao suporte da forma descrita no ponto 3.1.2.

A reacção decorre num reactor de leito fixo (diâmetro interno 10 mm), a 350 °C e a pressão atmosférica. Em cada ensaio foram utilizados 0,14 g de catalisador peneirado entre 200 a 400 μm e pré–tratados no reactor sob corrente de ar seco a 90 mL.min⁻¹ e a 350 °C, durante 6 horas, de forma a promover a activação do zeólito.

O abastecimento de 1,2–diclorobenzeno ao reactor foi feito borbulhando ar seco num frasco contendo uma solução do último que se encontra directamente ligado ao reactor. O caudal total de gás à entrada do reactor é de 75 mL.min⁻¹, sendo essa mistura composta por água (1,03 %) e 1,2–diclorobenzeno (0,067 %).

O efluente do reactor foi arrefecido num condensador regulado a 15,2 °C e foi misturado com ar húmido, de forma a obter uma higroscopicidade semelhante à de emissões industriais, com o intuito de simular mais detalhadamente um efluente gasoso industrial. Os produtos de reacção foram medidos *online* por cromatografia gasosa (GC), utilizando para esse fim uma coluna VF-5ms com detector FID para a análise de $C_6H_4Cl_2$, e de uma coluna Porapak Q e detector TCD para a análise a CO ou CO₂. A detecção da formação eventual de Cl₂ e/ou HCl foi feita por Espectroscopia de Massa (MS) num aparelho Thermo Finnigan Automass Multi.

3.4 Preparação de amostras e condições instrumentais das técnicas analíticas

Os espectros de infra-vermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos num espectrofotómetro FTIR BOMEM MB104. A resolução utilizada foi de 4 cm^{-1} , a uma velocidade de 21 varrimentos por minuto, na gama de número de onda na região dos 4000 aos 500 cm^{-1} . As medições foram feitas com pastilhas de KBr. A razão mássica amostra/KBr é 1 mg de analito por cada 100 mg de KBr. As misturas amostra/KBr foram trituradas num almofariz de ágata até se obter um pó homogéneo e finamente dividido. De seguida foram colocadas em molde próprio e prensadas a cerca de 150 bar até obtenção de pastilhas transparentes, que são armazenadas em exsiccador com sílica anidra, de forma a prevenir a captação de humidade atmosférica pelo KBr.

Os difractogramas de Raios-X (XRD) foram obtidos num aparelho Phillips Analytical X-Ray modelo PW 1710 BASED, à temperatura ambiente. Para a determinação dos parâmetros de malha e das razões Si/Al da rede zeolítica por esta técnica, a amostra é preparada misturando um padrão interno de quartzo, segundo a norma ASTM D 3942-80. Foram adicionadas 5 mg de quartzo em pó (Fluka, p.a.) a cada 100 mg de sólido, sendo de seguida homogeneizadas num almofariz de ágata.

A análise superficial por microscopia de varrimento electrónico (SEM) foi realizada num microscópio Leica S 360. As amostras para microscopia foram previamente recobertas com um fino filme de ouro.

Os estudos termogravimétricos foram realizados num aparelho Shimadzu TGA-50. As amostras foram colocadas em cadinhos abertos de alumínio ($T_{\text{máx}} \approx 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) e o aquecimento da amostra foi realizado a uma velocidade de $6\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, sob fluxo de He puro fornecido a $50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$.

A análise química elementar de zeólitos foi realizada pelo Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho. A digestão das amostras foi feita mediante fusão alcalina, e a quantificação dos elementos Na, Si, Al, Cr e Fe dos suportes sólidos foi obtida por ICP-AES. A quantificação de C, N e H nos suportes sólidos foi realizada pelo Departamento de Química da Universidade do Minho. Para o efeito, foi utilizado um analisador Leco CHNS-932.

A quantificação de metais em solução nos estudos de bioadsorção (Cr ou Fe) foi efectuada por Espectroscopia de Absorção Atómica (AAS) com atomização por chama. Para o efeito utilizou-se um espectrofotómetro modelo Varian SpectAA-400. Todas as amostras foram centrifugadas previamente, analisando o sobrenadante (o depósito sólido foi rejeitado). Os parâmetros de análise para cada metal foram os fornecidos pelo fabricante, resumidos na tabela 3.5.

TABELA 3.5: Condições experimentais de análise aos elementos crómio e ferro por AAS.

<div>Metal</div> <div>Parâmetros</div>			Crômio	Ferro	
Condições Fixas					
Corrente da lâmpada			5 mA	5 mA	
Combustível			Acetileno	Acetileno	
Suporte			Ar	Ar	
Estequiometria da Chama			Redutora	Oxidante	
Condições Variáveis					
Crômio			Ferro		
λ (nm)	Largura Fenda (nm)	Gama Trabalho (mg/ L)	λ (nm)	Largura Fenda (nm)	Gama Trabalho (mg/ L)
357.9	0.2	0.06 – 15	248.3	0.2	0.06 – 15
425.4	0.2	0.4 – 40	372.0	0.2	1 – 100
428.9	0.5	1 – 100	386.0	0.5	1.5 – 200
520.8	0.2	20 - 2600	392.0	0.2	20 - 3200

CAPÍTULO 4

ESTUDOS DE BIOSSORÇÃO DE CRÓMIO E FERRO

4. ESTUDOS DE BIOSSORÇÃO DE CRÓMIO E FERRO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais dos estudos de bioissorção dos metais crômio e ferro, em suportes de diferentes zeólitos.

Este capítulo está dividido em 3 secções. Na primeira, será abordada a bioissorção de Cr (VI) em suportes de zeólitos comerciais NaY e NaX. Na segunda secção, serão apresentados os resultados do estudo de modificação superficial do zeólito NaY e da sua aplicação como suporte da bactéria *Arthrobacter viscosus* na bioissorção do Cr (VI). Finalmente, a terceira e última secção apresenta o estudo de bioissorção de Fe (III) em suportes de zeólitos comerciais NaY e NaX.

4.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS DO ESTUDO DE BIOSSORÇÃO DE Cr (VI)

4.1.1 Bioissorção de Cr (VI) em suportes de zeólito NaY

O ensaio de bioissorção de Cr (VI) em suportes de NaY decorreu durante 219 horas. Observou-se uma mudança da cor das soluções de 10 e 20 mg_{Cr}/L do amarelo (inicial) para cinzento, ao final das 140 horas de ensaio. A solução de 50 mg_{Cr}/L ficou mais clara, embora mantendo a coloração amarela até ao final do ensaio. A cor das restantes soluções permaneceu inalterada. O esquema da figura 4.1 indica a variação da cor das soluções.

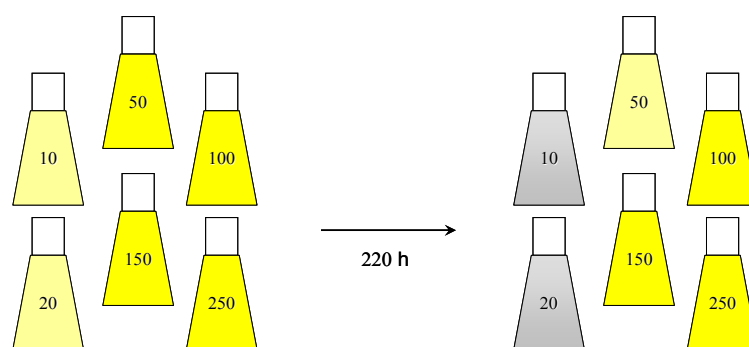


Fig. 4.1: Esquema da variação da cor das várias soluções no final do ensaio.

O Cr presente nas amostras retiradas das várias soluções ao longo do tempo foi quantificado por EAA. Os resultados estão ilustrados na figura 4.2, expressos na forma de curva C/C^0 (concentração de Cr sobre concentração de Cr inicial) vs tempo de ensaio.

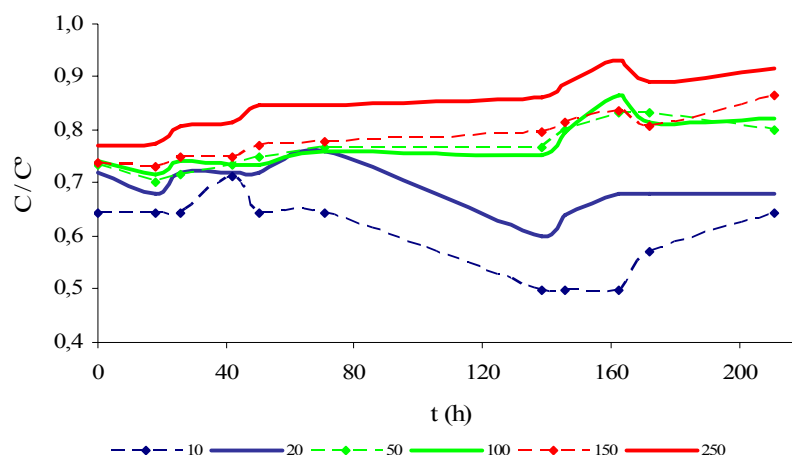


Fig. 4.2: Dependência de C/C^0 no tempo, para as várias soluções de Cr utilizadas no estudo.

Da observação dos resultados constata-se que o comportamento das várias curvas C/C^0 das soluções de concentração superior a $50 \text{ mg}_{\text{Cr}}/\text{L}$ é semelhante, com uma remoção imediata do Cr da ordem dos 20 a 30 % no instante inicial, ocorrendo libertação gradual do Cr para a solução a partir das 140 horas. A variação brusca da concentração de Cr ocorrida entre as 140 e 170 horas poderá estar relacionada com o desprendimento de porções de biomassa aderida ao suporte e consequente libertação do Cr retido para a solução.

As curvas de remoção das soluções intermédias (50 , 100 e $150 \text{ mg}_{\text{Cr}}/\text{L}$) apresentam formas e valores de remoção semelhantes. A solução mais concentrada deste estudo ($250 \text{ mg}_{\text{Cr}}/\text{L}$) exibe um comportamento idêntico a estas mas com valores de remoção inferiores.

A evolução das curvas C/C^0 das soluções de 10 e $20 \text{ mg}_{\text{Cr}}/\text{L}$ é diferente das soluções mais concentradas. Os valores de remoção inicial e final são próximos entre si, mas a evolução da concentração de Cr não é estável ao longo do processo. Tal como nas soluções concentradas, há uma ligeira libertação de Cr para a solução após a remoção inicial, mas a partir das 70 horas de ensaio registou-se uma significativa diminuição na concentração de Cr em solução, para valores inferiores a 50 % da concentração inicial, como foi observado para a solução de $10 \text{ mg}_{\text{Cr}}/\text{L}$. Relacionando este facto com a alteração da cor das soluções supõe-se que ocorreu uma redução do Cr (VI) para estados de oxidação mais baixos, possivelmente o estado Cr (III), por ser este o estado de oxidação mais estável (Bard, 1985). Segundo a mesma referência, o Cr (III) existe em solução aquosa na espécie Cr^{3+} (ou $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ e $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, consoante o pH). Sendo um catião é passível de permuta com os iões Na^+ do zeólito NaY, ao contrário do Cr (VI) que, em solução aquosa, se apresenta na forma dos aniões cromato (CrO_4^{2-}) ou dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Por ter carga

negativa, a permuta iónica destes anião no NaY não é possível por repulsão com a rede zeolítica que tem cargas negativas nos tetraedros (AlO_4)⁻.

A análise das soluções por espectroscopia de UV-Vis parece confirmar a redução do Cr (VI) nas soluções que mudaram de cor (figura 4.3):

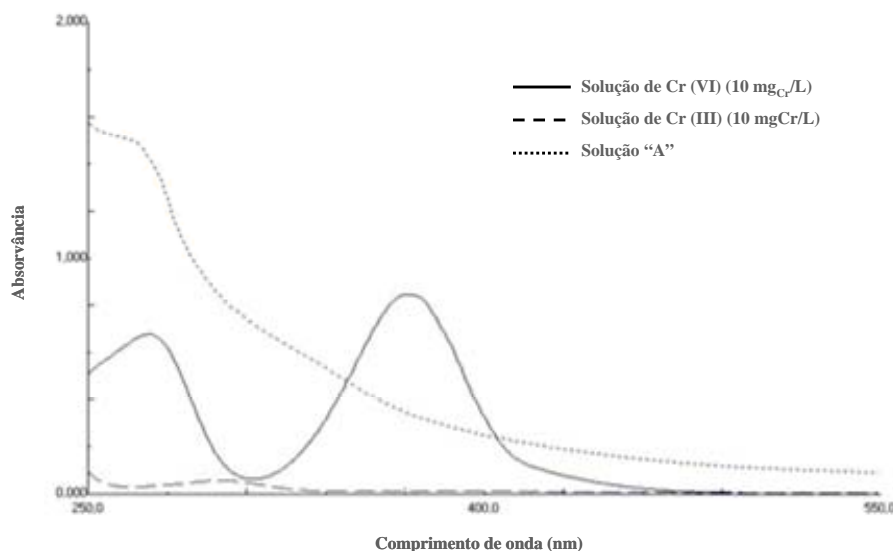


Fig. 4.3: Espectros UV-Vis de soluções de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (“solução de Cr (VI)”) e de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (“solução de Cr (III)”), de concentrações 10 mg_{Cr}/L, e da solução “A”, referente à solução final obtida após bioissorção, cuja concentração inicial era de 10 mg_{Cr}/L.

O dicromato de potássio apresenta um coeficiente de extinção molar (ϵ) elevado na zona entre os 300 e 400 nm, e por esse facto é facilmente detectável em solução por apresentar um máximo de absorvância entre os 350 e 360 nm. No espectro da solução “A” não é detectável a presença de Cr (VI), mas os resultados obtidos por AAS indicam que há Cr presente. A redução do Cr (VI) é a explicação possível. Não foi possível aferir da presença de Cr (III) por espectroscopia de UV-Vis, uma vez que este ião apresenta um coeficiente de extinção molar muito baixo em todo o espectro e é sobreposto pela maior absorvância da biomassa presente em solução.

Como já foi abordado no capítulo 1, o fenómeno da redução do Cr (VI) promovida por microrganismos é actualmente alvo de vários estudos. Lin *et al.* (2006) estudaram a morfologia de bactérias do género *Arthrobacter* (K-2 e K-4) na presença de cromato em solução e concluíram que não só eram resistentes à toxicidade deste último como ainda a presença de cromato promovia a formação da cápsula bacteriana, rica em polissacarídeos, que serão responsáveis pela redução do Cr (VI). Num outro estudo, Kalabegishvili *et al.* (2003) sugerem a

redução de Cr (VI) pelos EPS, mediante a formação de complexos do intermediário Cr (V) com grupos diol ou triol presentes nas cadeias de EPS da cápsula da bactéria *Arthrobacter oxidans*, com base em estudos de ESR (*Electron Spin Resonance*).

As condições para a ocorrência da redução do Cr (VI) foram estudadas em ensaios complementares aos estudos de biossorção. Num primeiro ensaio, testou-se a capacidade do NaY isolado e do sistema conjugado em soluções diluídas de dicromato (10 mg_{Cr}/L) e a redução foi novamente visível no sistema conjugado, pelo que se admite que esta seja promovida por um efeito sinérgico entre a bactéria *Arthrobacter viscosus* e o suporte. O zeólito NaY não promoveu redução visível e a concentração de Cr permaneceu constante. Num segundo estudo, foram investigadas as condições de pH ideais para a ocorrência da redução. Foi utilizada novamente uma solução de 10 mg_{Cr}/L, preparada em soluções-tampão com 4 valores de pH diferentes: 6, 7, 8 e 10. Só foi observada redução nas soluções de pH 7 e de 8, pelo que podemos assumir este intervalo de valores de pH como uma zona óptima para a ocorrência de redução.

Os valores de pH final das soluções que sofreram redução visível do estudo de biossorção encontram-se nesta gama, como nos mostra o gráfico da figura 4.4:

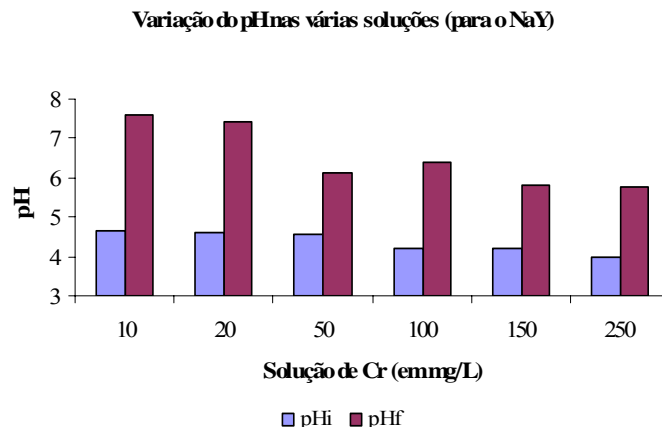
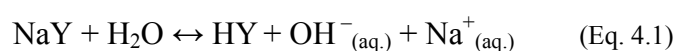


Fig. 4.4: Evolução dos valores de pH nas soluções utilizadas no estudo de biossorção. Os valores de pH iniciais referem-se às soluções – mãe de dicromato de potássio, prévias à adição de biomassa e/ou zeólito.

O aumento geral dos valores de pH é devido à permuta iónica de iões H^+ presentes em solução com o Na^+ do zeólito NaY, descrito pela equação 4.1:



A permuta iónica com os iões H^+ promove o aumento do teor em OH^- da solução e provoca um aumento do valor de pH. Como podemos ver na figura 4.4, os valores de pH das

soluções-mãe de Cr são semelhantes, com valores entre 4,0 e 4,5, que estabilizam após o tempo de ensaio a pH 6,1 a 6,5 nas soluções com concentração superior a 50 e a pH 7,4 e 7,6 nas soluções que sofreram redução visível (10 e 20 mg_{Cr}/L). Como foi visto nos ensaios complementares, este é o intervalo óptimo para a redução do Cr ocorrer. As soluções mais concentradas não atingem pH tão alcalinos e esse facto limitaria a eficácia da redução do Cr, o que explicaria as remoções inferiores registadas para estas soluções face às menos concentradas. Os motivos para o facto do pH não atingir valores tão altos não são claros, mas podemos apontar uma regulação do pH por parte da actividade biológica do *Arthrobacter viscosus*, ou ainda uma limitação da permuta iónica de H⁺ por Na⁺ descrita pela eq. 4.1 por aumento da força iónica da solução mãe de Cr, que contém igualmente iões K⁺, que podem competir com o H⁺ por um sítio de permuta no zeólito.

O *uptake* de Cr é definido como a quantidade de Cr removido pelo sistema sobre a massa de zeólito seco introduzido inicialmente, de acordo com a equação 4.2.

$$Uptake = \frac{([Cr]_i \times V_i) - ([Cr]_f \times V_f)}{m_{zeólito}} \quad (Eq. 4.2)$$

Por outro lado, a remoção é definida como a razão entre as concentrações final e inicial de cada solução, em percentagem, de acordo com a equação 4.3.

$$Remoção = \frac{[Cr]_f}{[Cr]_i} \times 100\% \quad (Eq. 4.3)$$

Os valores de *uptake* e remoção de Cr obtidos no final dos ensaios de bioissorção com suportes de zeólito NaY estão apresentados na tabela 4.1:

TABELA 4.1: Valores de remoção e *uptake* no final do ensaio e respectivos valores máximos registados.

Solução – Mãe Cr (mg/L)	Remoção final (%)	Remoção Máxima (%)	<i>Uptake</i> Final (mg _{Cr} /g _{Zeólito})	<i>Uptake</i> Máximo (mg _{Cr} /g _{Zeólito})
10	35,7	50,0	0,56	0,86
20	32,0	40,0	0,86	1,16
50	20,0	30,0	0,98	1,88
100	17,7	28,3	1,46	3,26
150	13,5	26,9	1,12	4,57
250	8,4	23,1	0,78	5,73

O *uptake* final das várias soluções é inferior ao *uptake* máximo registado ao longo do ensaio, devido à libertação para a solução do Cr retido ao longo do ensaio. Apesar do valor de *uptake* máximo aumentar com o aumento da concentração de Cr na solução mãe, no final do ensaio o *uptake* final mais elevado é obtido para a solução intermédia de 100 mg_{Cr}/L, com 1,46 mg_{Cr}/g_{Zeólito}. Os *uptake* máximos são registados nas primeiras 24 horas de ensaio para as soluções mais concentradas; nas soluções de 10 e 20 mg_{Cr}/L este valor é obtido nos instantes de maior actividade de redução do Cr (VI), a cerca de 140 horas.

As remoções são mais elevadas nas soluções menos concentradas. O valor de remoção de 35,7 % do Cr da solução mãe de 10 mg_{Cr}/L foi o valor de remoção mais elevado obtido neste ensaio, e o valor de 8,4 %, obtido na solução mãe de 250 mg_{Cr}/L, o menor. As remoções finais e máximas diminuem à medida que a concentração de Cr na solução mãe aumenta.

Os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich foram aplicados aos resultados experimentais. Os gráficos dos ajustes linearizados são ilustrados na fig. 4.5:

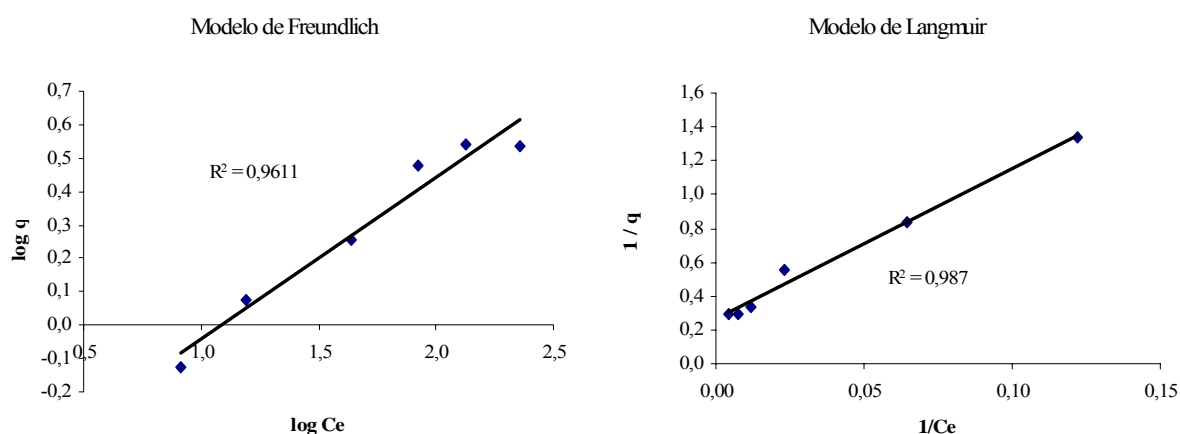


Fig. 4.5: Aplicação dos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich.

Como podemos constatar, os ajustes linearizados exibem uma boa correlação. Isto indica que a remoção do Cr efectuada pelo sistema de biossorção NaY–*Arthrobacter* v. é comparável a uma adsorção. A tabela 4.2 exhibe os valores obtidos para os parâmetros dos modelos propostos.

TABELA 4.2: Parâmetros dos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich.

	Modelo de Langmuir		Modelo de Freundlich	
	q_m (mg _{Cr} / g _{NaY})	b (mg _{Cr} ⁻¹ .L)	k (mg _{Cr} ⁻¹ .L)	$1/n$
Valores	3,84	0,0292	0,293	0,485

O parâmetro de *uptake* máximo obtido pela equação de Langmuir (q_m) assume um valor inferior aos valores de *uptake* máximos registados durante o decorrer do ensaio ($5,73 \text{ mg}_{\text{Cr}}/\text{g}_{\text{NaY}}$), o que indicia que outros fenómenos além da adsorção promovam a remoção do Cr em solução. Nomeadamente, a redução do Cr (VI) e consecutiva permuta iónica do mesmo no zeólito podem estar a contribuir para o aumento da remoção total de Cr (VI). Como este sistema de remoção é complexo, os pressupostos do modelo de Langmuir não serão observados. Os sítios de adsorção existentes (zeólito e biomassa) não terão todos a mesma energia, e a adsorção poderá não ocorrer em monocamada.

Para finalizar o estudo, os sólidos recolhidos das várias soluções foram novamente calcinados, digeridos por fusão alcalina e analisados por ICP-AES para quantificação dos elementos Si, Al, Na e Cr. Os resultados estão descritos na tabela 4.3:

TABELA 4.3: Quantificação dos elementos Si, Na, Al e Cr para as amostras sólidas recolhidas. Os valores assinalados com “(n.d.)” não foram determinados e a fórmula elementar foi assumida das amostras anteriores.

Amostra	%Si	%Al	%Na	%Cr	Fórmula Elementar
NaY	26,4	8,85	7,82	< 0,001	$\text{Na}_{49,5}\text{Al}_{49,5}\text{Si}_{142,5}\text{O}_{384}$
CrNaY 10	25,1	8,16	6,26	0,05	$\text{Cr}_{0,15}\text{Na}_{43,6}\text{Al}_{49,5}\text{Si}_{142,5}\text{O}_{384}$
CrNaY 20	24,2	7,86	5,96	0,10	$\text{Cr}_{0,32}\text{Na}_{43,5}\text{Al}_{49,5}\text{Si}_{142,5}\text{O}_{384}$
Cr NaY 50	24,2	7,83	5,90	0,11	$\text{Cr}_{0,35}\text{Na}_{42,8}\text{Al}_{49,5}\text{Si}_{142,5}\text{O}_{384}$
CrNaY 100	23,5	7,59	5,55	0,14	$\text{Cr}_{0,45}\text{Na}_{40,7}\text{Al}_{49,5}\text{Si}_{142,5}\text{O}_{384}$
CrNaY 150	(n.d.)	(n.d.)	5,16	0,15	$\text{Cr}_{0,37}\text{Na}_{37,8}\text{Al}_{49,5}\text{Si}_{142,5}\text{O}_{384}$
CrNaY 250	(n.d.)	(n.d.)	4,81	0,22	$\text{Cr}_{0,70}\text{Na}_{35,3}\text{Al}_{49,5}\text{Si}_{142,5}\text{O}_{384}$

Os resultados da quantificação mostram que há Cr presente no zeólito após bioissorção e calcinação. A quantidade de Cr retida aumenta com o aumento da concentração da solução-mãe originária. Conclui-se ainda que o processo de bioissorção suportada no NaY não conduz a alterações da composição deste, dado que a razão Si/Al das amostras mantém-se igual à do NaY inicial.

Em conclusão, o sistema de bioissorção suportado em NaY demonstra capacidade para remoção do Cr (VI) presente inicialmente em solução. No caso das soluções com concentração acima dos $50 \text{ mg}_{\text{Cr}}/\text{L}$, o melhor desempenho ocorre até às 40 horas de ensaio, a partir das quais começa a haver libertação do Cr removido para a solução. No caso das soluções menos concentradas (10 e $20 \text{ mg}_{\text{Cr}}/\text{L}$), observou-se uma redução do Cr (VI) a partir das 80 horas, que

promove um aumento súbito da remoção por permuta iônica dos estados reduzidos do Cr com o NaY. O pH ideal para a redução do Cr situa-se entre 7,0 e 8,0. As soluções em que não foi observada redução encontravam-se fora deste intervalo de pH, o que poderia justificar a menor remoção observada. Pela aplicação de modelos de adsorção, constatou-se que a remoção global do Cr (VI) pelo sistema assemelha-se a uma adsorção, mas o valor de *uptake* máximo determinado pelo modelo de Langmuir é inferior ao registado experimentalmente. Existem outros fenómenos além da adsorção que contribuem para a remoção do Cr (VI).

4.1.2 Bioadsorção de Cr (VI) em suportes de zeólito NaX

À semelhança do sucedido com as soluções menos concentradas em crómio no caso da bioadsorção em suportes de zeólito NaY, as soluções de 10 e 20 mg_{Cr}/L mudaram a coloração de amarelo para cinzento durante o processo, indicando a possível redução do Cr (VI). As restantes soluções não apresentavam mudança de coloração.

O Cr presente amostras retiradas das várias soluções ao longo do tempo foi quantificado por EAA. Os resultados estão ilustrados na figura 4.6, expressos na forma de curva C/C^0 ([Cr] da amostra sobre [Cr] da solução mãe) vs tempo de ensaio.

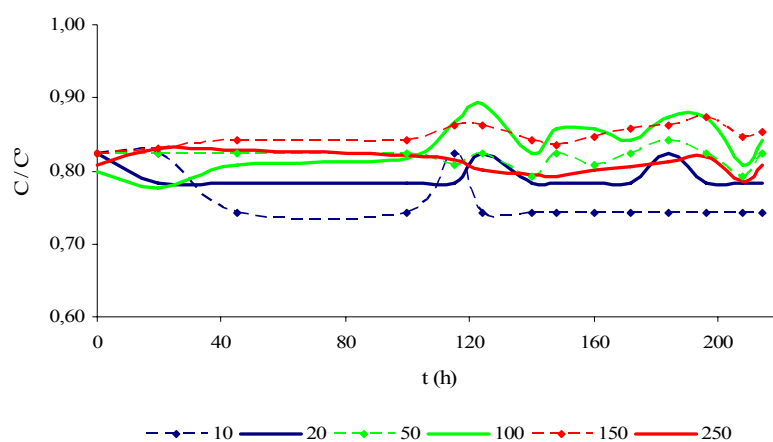


Fig. 4.6: Dependência de C/C^0 no tempo para as várias soluções de Cr utilizadas, na bioadsorção em suporte de zeólito NaX.

O aspecto geral das curvas C/C^0 das várias soluções é mais linear do que no caso do NaY. Com este último zeólito era visível a diminuição da percentagem de remoção à medida que a concentração inicial de Cr aumentava; no caso do NaX, as remoções situaram-se entre os 15 e 26 %, sem relação aparente entre remoção e concentração inicial de Cr.

Apesar da maior disponibilidade de iões Na^+ permutáveis no NaX face ao NaY, as remoções finais nas soluções menos concentradas (10, 20 e 50 $\text{mg}_{\text{Cr}}/\text{L}$) são inferiores às observadas com o NaY. Inclusive, o fenómeno de redução observado nas mesmas soluções não se reflecte numa variação sensível da concentração de Cr ao longo do tempo de ensaio tal como foi observado no NaY, embora haja um decréscimo da concentração às 24 horas de ensaio no caso das soluções de 10 e 20 $\text{mg}_{\text{Cr}}/\text{L}$. A mudança de cor das referidas soluções ocorreu sensivelmente ao fim de 90 horas.

No entanto, as percentagens de remoção finais para as soluções acima de 100 $\text{mg}_{\text{Cr}}/\text{L}$ são superiores no NaX, quando comparadas com as verificadas para o sistema NaY–biofilme. O mesmo ocorre no *uptake* de Cr pelo sistema NaX–biofilme.

O estudo do pH do meio originou os dados apresentados na figura 4.7:

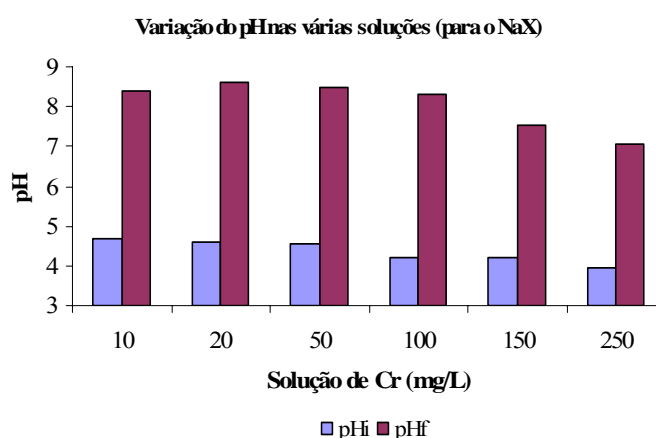


Fig. 4.7: Evolução dos valores de pH nas soluções utilizadas no estudo de bioissorção. Os valores de pH iniciais referem-se às soluções – mãe de dicromato de potássio, sem adição de biomassa ou zeólito.

Os valores de pH finais são mais elevados do que os obtidos no ensaio com NaY, o que se justifica pela maior capacidade de troca iónica do NaX promover uma maior captação de iões H^+ . Neste ensaio, os valores de pH são superiores a 8,0 nas soluções de concentração entre 10 e 100 $\text{mg}_{\text{Cr}}/\text{L}$, estando ligeiramente acima da gama de pH óptima de redução de Cr (VI). As soluções mais concentradas apresentaram valores de pH entre 7,0 e 8,0, estando dentro da gama

de pH ideal para a redução do Cr (VI). Este facto explicaria as menores remoções observadas para as concentrações baixas, face ao sucedido com o sistema suportado em NaY. Apesar da redução ter ocorrido, esta não terá sido tão eficaz como no caso do NaY, e as remoções e *uptakes* serão mais baixos. No entanto, nas soluções mais concentradas, a redução é mais favorecida pelo pH e por esse motivo se explicam as maiores remoções e *uptakes* observados, comparativamente ao sucedido no sistema suportado em NaY. O facto de não ter ocorrido a mudança de cor nestas soluções deve-se ao excesso de Cr (VI) presente nestas soluções.

A redução do Cr (VI) nas soluções menos concentradas não será tão visível devido à grande quantidade de dicromato não removido presente em solução que mascara a presença de outros estados de oxidação, muito menos concentrados. A análise por espectroscopia de UV-Vis não foi útil pelas razões apresentadas.

A tabela 4.4 apresenta os valores de remoção e *uptake* obtidos para as várias soluções de Cr (VI) ensaiadas:

TABELA 4.4: Remoções, *uptake* finais e valores máximos respectivos registados.

Solução – Mãe Cr (mg/L)	Remoção final (%)	Remoção Máxima (%)	<i>Uptake</i> Final (mg _{Cr} /g _{Zeólito})	<i>Uptake</i> Máximo (mg _{Cr} /g _{Zeólito})
10	25,8	25,8	0,28	0,28
20	21,7	21,7	0,41	0,41
50	20,8	20,8	0,70	0,97
100	19,2	22,5	1,12	2,21
150	15,3	17,0	1,41	1,95
250	21,5	21,5	4,16	5,11

Os valores de remoção máxima e final são comparáveis em todas as soluções ensaiadas, o que se explica pela pouca variabilidade das concentrações de Cr ao longo do ensaio. No caso dos valores de *uptake* só se observam diferenças entre valores finais e máximos registados nas soluções com concentração acima dos 100, embora as diferenças entre os mesmos valores sejam menores do que as registadas para o NaY.

Os valores de *uptake* final obtidos aumentam com o aumento da concentração inicial de Cr, à semelhança do sucedido no sistema suportado no NaY. Os valores de *uptake* máximo também aumentam com a concentração inicial de Cr, com uma ligeira discrepância entre as soluções de 100 e 150 mg_{Cr}/L (*uptakes* máximos de 2,21 e 1,95 mg_{Cr}/g_{Zeólito}, respectivamente)

Os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich foram aplicados aos resultados da bioadsorção. Os gráficos dos ajustes linearizados são ilustrados na fig. 4.8:

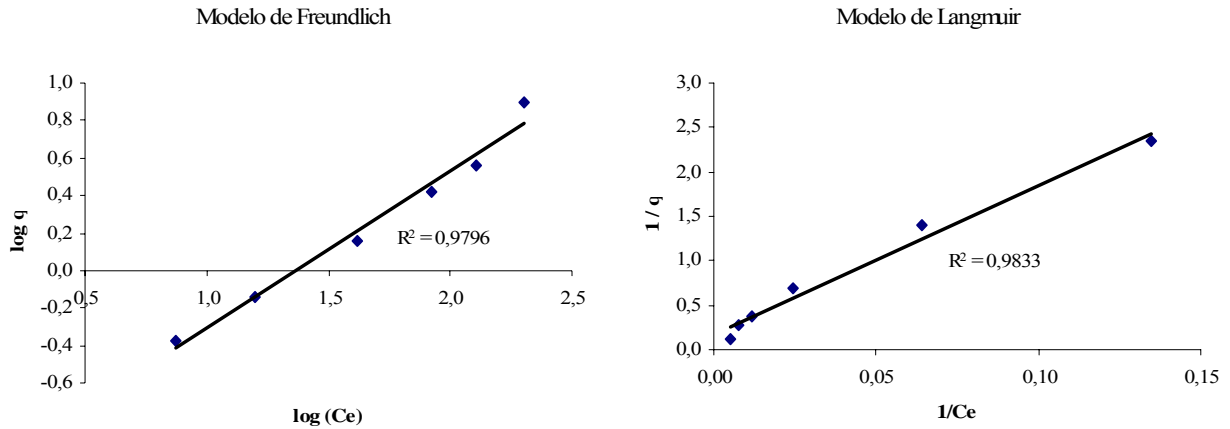


Fig. 4.8: Aplicação dos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich.

Tal como para o NaY, a bioadsorção de Cr suportada no zeólito NaX assemelha-se a uma adsorção prevista pelos modelos de Langmuir e Freundlich. A correlação obtida pelo ajustes dos modelos é semelhante à obtida par ao zeólito NaY. Os valores dos parâmetros dos dois modelos encontram-se na tabela 4.5:

TABELA 4.5: Parâmetros dos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich.

	Modelo de Langmuir		Modelo de Freundlich	
	q_m ($\text{mg}_{\text{Cr}} / \text{g}_{\text{NaY}}$)	b ($\text{mg}_{\text{Cr}}^{-1} \cdot \text{L}$)	k ($\text{mg}_{\text{Cr}}^{-1} \cdot \text{L}$)	$1/n$
Valores	5,54	0,011	0,071	0,839

Como os valores de *uptake* obtidos para este zeólito foram superiores aos do NaY, o parâmetro q_m deste sistema de bioadsorção é também superior ao q_m obtido para o NaY. É também comparável aos valores de *uptake* máximos registados durante o ensaio (o mais elevado foi $5,11 \text{ mg}_{\text{Cr}}/\text{g}_{\text{NaX}}$), o que indica que estes modelos ajustam melhor o desempenho de bioadsorção de Cr (VI) em suportes de NaX. Apesar de ter sido observado o fenómeno de redução do Cr (VI), a remoção global é maioritariamente determinada por adsorção. A justificação prende-se com o facto da adsorção do Cr (VI) à biomassa ser por hipótese a etapa mais lenta do processo, controlando assim os outros processos (fixação à biomassa, redução do Cr (VI) e permuta iónica do Cr reduzido no zeólito).

As amostras sólidas recolhidas da bio sorção em suportes de NaX foram calcinadas, digeridas e analisadas por ICP-AES. Os resultados da quantificação dos elementos estão descritos na tabela 4.6:

TABELA 4.6: Quantificação dos elementos Si, Na, Al e Cr para as amostras sólidas recolhidas. Os valores assinalados com “(n.d.)” não foram determinados e a fórmula elementar foi assumida das amostras anteriores.

Amostra	%Si	%Al	%Na	%Cr	Fórmula de Célula Unitária
NaX	22,1	13,1	11,5	< 0,001	$\text{Na}_{73}\text{Al}_{73}\text{Si}_{119}\text{O}_{384}$
CrNaX 10	18,3	11,0	7,68	0,02	$\text{Cr}_{0,07}\text{Na}_{60,3}\text{Al}_{73}\text{Si}_{119}\text{O}_{384}$
CrNaX 20	18,1	10,8	7,61	0,04	$\text{Cr}_{0,14}\text{Na}_{60,9}\text{Al}_{73}\text{Si}_{119}\text{O}_{384}$
Cr NaX 50	18,4	10,9	7,63	0,08	$\text{Cr}_{0,28}\text{Na}_{59,8}\text{Al}_{73}\text{Si}_{119}\text{O}_{384}$
CrNaX 100	18,0	10,7	7,54	0,19	$\text{Cr}_{0,67}\text{Na}_{60,0}\text{Al}_{73}\text{Si}_{119}\text{O}_{384}$
CrNaX 150	(n.d.)	(n.d.)	7,24	0,23	$\text{Cr}_{0,80}\text{Na}_{58,7}\text{Al}_{73}\text{Si}_{119}\text{O}_{384}$
CrNaX 250	(n.d.)	(n.d.)	6,96	0,46	$\text{Cr}_{1,60}\text{Na}_{56,4}\text{Al}_{73}\text{Si}_{119}\text{O}_{384}$

Tal como foi visto para o NaY, o zeólito NaX apresenta Cr retido na estrutura após bio sorção e calcinação. A quantidade de Cr retida aumenta com o aumento da concentração do mesmo elemento na solução-mãe. Comparativamente ao NaY, a quantidade de Cr retida pelo NaX é inferior para as soluções-mãe entre 10 a 50 $\text{mg}_{\text{Cr}}/\text{L}$, mas revela-se superior nas soluções de concentração acima dos 100 $\text{mg}_{\text{Cr}}/\text{L}$, inclusive, estando de acordo com os resultados obtidos em termos de remoção e *uptake* de crómio. Este dado indicia ainda que a redução do Cr (VI) nas concentrações mais elevadas foi mais extensa com o NaX do que com o NaY.

Em conclusão, o sistema de bio sorção em suportes de NaX apresenta também capacidade de promover a remoção do Cr (VI) presente inicialmente nas soluções. Os valores de *uptake* finais foram superiores aos obtidos no caso do NaY nas soluções de concentração média-alta do intervalo em consideração, para o mesmo tempo total de ensaio. O NaX apresentou valores inferiores de *uptake* máximo, o que indica que apesar da maior capacidade de permuta iónica, este sistema tem uma capacidade máxima ligeiramente inferior ao suportado em NaY. A remoção global do Cr (VI) assemelha-se a uma adsorção, como demonstra a aplicação dos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich. Os valores de *uptake* máximos determinado pelos modelos e observados experimentalmente são muito próximos, o que sugere que a remoção do Cr (VI) por bio sorção em *Arthrobacter viscosus* suportado em zeólito NaX é um processo semelhante a uma adsorção, principalmente adsorção do Cr (VI) à biomassa presente. Posteriormente, a redução e permuta iónica no zeólito serão processos mais rápidos. Como o teor

de Cr presente no NaX é muito reduzido, a adsorção de Cr (VI) à biomassa poderá ser a etapa limitante do processo global de remoção de Cr (VI). Seriam necessários estudos cinéticos para confirmar esta hipótese.

4.2 BIOSSORÇÃO DE Cr (VI) EM SUPORTES DE ZEÓLITO NaY MODIFICADO

4.2.1 Modificação superficial do zeólito NaY

Foram realizados dois ensaios distintos de tratamento superficial ao NaY. Os zeólitos tratados no primeiro e segundo ensaios foram nomeados “NaY_A” e “NaY_B”, respectivamente.

As imagens obtidas por microscopia SEM mostram diferenças no aspecto dos cristais do NaY. A figura 4.9 mostra algumas imagens obtidas de cada um dos zeólitos.

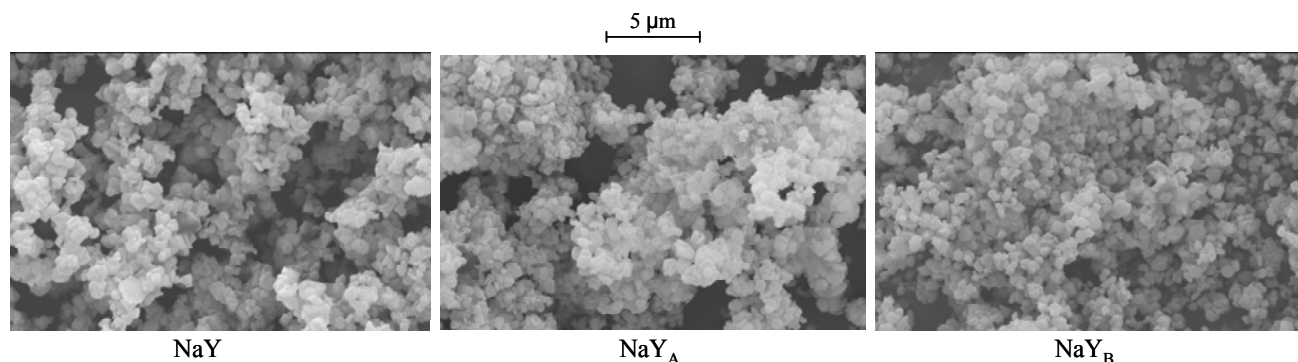


Fig. 4.9: Imagens de microscopia SEM do NaY calcinado, NaY_A e NaY_B (da esquerda à direita, respectivamente). A ampliação é de 5000 x.

Pela observação destas imagens verifica-se que são notórias as alterações na dimensão dos cristais após tratamento com NaOH, com diminuição da dimensão média dos mesmos. Aumenta também a dispersão dos tamanhos dos cristais em comparação com o NaY original, cujas dimensões são mais homogêneas do que nos zeólitos tratados.

A técnica de XRD permitiu a confirmação de alterações estruturais no NaY após tratamento. Os difractogramas dos zeólitos tratados são apresentados na figura 4.10:

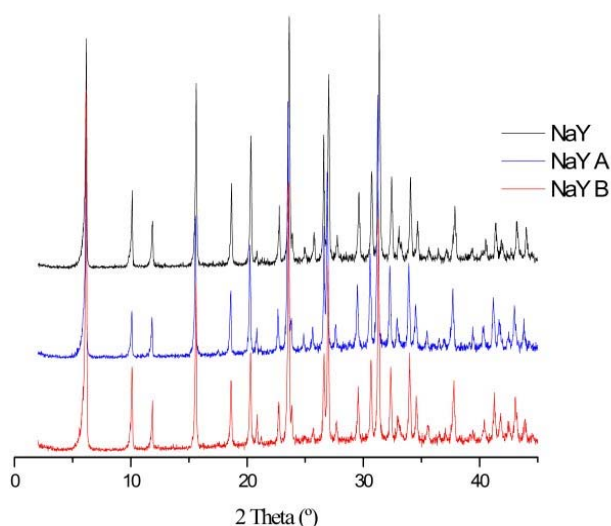


Fig. 4.10: Padrões de difracção do NaY calcinado e do NaY após tratamento (NaY A e NaY B).

Embora apresentem algumas diferenças na intensidade dos picos, o que pode indicar pequena variação da cristalinidade (Lentys & Lercher, 2001), as posições dos planos de refração são semelhantes nos difractogramas do NaY inicial e após tratamento, o que sugere que o tratamento não modifica em grande extensão a estrutura zeolítica, actuando apenas na superfície externa dos cristais de NaY. A determinação do parâmetro de malha e razões Si/Al de rede são apresentados na tabela 4.7:

TABELA 4.7: Parâmetros de malha médios (A_0) e respectivos desvios-padrão (σ_{A_0}), razões Si/Al de rede e cristalinidades relativas ao NaY, por interpretação dos dados de XRD apresentados na fig. 4.10.

	A_0 médio (Å)	σ_{A_0} (Å)	Razão Si/Al (rede)	Cristalinidade Relativa vs. NaY (%)
NaY	24,632	0,003	2,78	100,0
NaY _A	24,767	0,008	1,89	94,3
NaY _B	24,708	0,005	2,22	91,8

O tratamento do NaY provocou alterações no parâmetro de malha e na razão Si/Al da rede zeolítica. O aumento do valor do parâmetro de malha deve-se ao aumento do teor em Al na rede (Guisnet *et al.*, 2004), ao passo que o decréscimo na razão Si/Al da rede sugere que o ataque por hidróxido é direccionado aos tetraedros SiO_4 do zeólito, o que seria de esperar uma vez que a repulsão de cargas entre iões OH^- e os tetraedros de Al (AlO_4^-) não facilita o desgaste da estrutura nesses pontos. A perda de cristalinidade é reduzida, sendo inferior a 9 %, ou seja, a fase cristalina do zeólito não é significativamente afectada.

Cherif *et al.* (2003) estudaram o efeito de tratamentos ácidos e alcalinos em zeólitos NaY desaluminados. Os autores referem que a variação da razão Si/Al de rede é feita no sentido da

diminuição da mesma, por remoção de átomos de Si presentes na rede. Este processo é igualmente conhecido por gerar mesoporos na malha cristalina do zeólito (poros de dimensão superior a 2,0 nm), pelo que será provável que haja formação de mesoporos no NaY_A e NaY_B.

Por fim, a análise química elementar (Si, Al) dos zeólitos tratados confirma a diminuição da razão Si/Al total. Os resultados são apresentados na tabela 4.8 e comparados com as razões Si/Al da rede cristalina, obtidas por XRD:

TABELA 4.8: Comparação das razões Si/Al de rede e totais.

Amostra	Si/Al (Rede)	Si/Al (Total)
NaY	2,78	2,83
NaY _A	1,89	2,51
NaY _B	2,22	2,72

As diferenças na razão Si/Al total dos zeólitos são mais pequenas do que na razão Si/Al da rede zeolítica. Isto indica que o ataque por OH⁻ conduz a alterações na superfície do NaY, mas a estrutura zeolítica em si não sofre grandes alterações. Assim sendo, o NaY_A e NaY_B serão estruturalmente constituídos por uma rede que conserva o arranjo cristalino original do tipo faujasite (confirmado por XRD) e zonas amorfas de Si removido ao zeólito, mais provavelmente localizadas na superfície externa dos cristais dos zeólitos.

O tempo total de contacto (tempo de refluxo e de arrefecimento) com a solução de NaOH interfere nos valores de Si/Al resultantes, quer seja de rede ou total. O ataque à estrutura continua mesmo quando a mistura é arrefecida à temperatura ambiente, como se vê pelas diferenças nas razões Si/Al do NaY_A (que permaneceu várias horas na solução arrefecida) e do NaY_B (que foi removido da solução imediatamente após o tempo de reacção).

4.2.2 Biossorção de Cr (VI) em suporte de zeólito modificado NaY_A

Os estudos de biossorção de Cr (VI) com suporte de zeólito modificado NaY_A decorreram de forma idêntica aos realizados para o NaY não tratado.

As curvas C/C^0 vs. tempo obtidas para o zeólito NaY_A, estão apresentadas na figura 4.11:

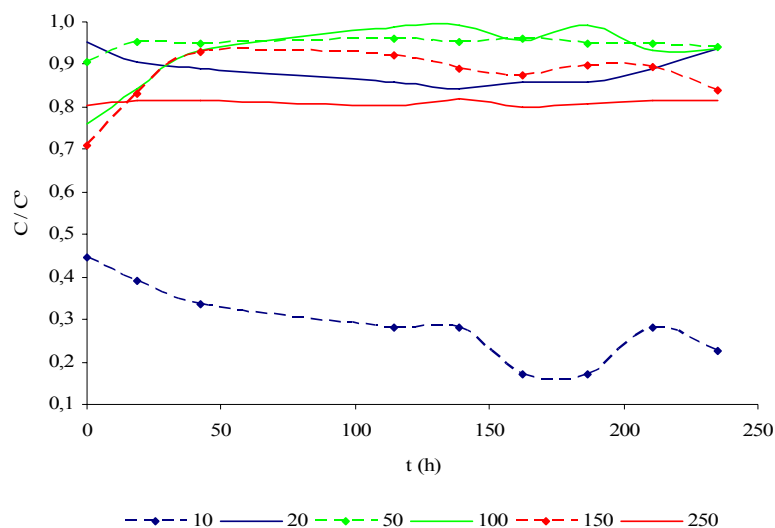


Fig. 4.11: Dependência de C/C^0 no tempo das várias soluções de Cr utilizadas, na biossorção suportada em NaY_A.

Neste ensaio não se observou a mudança de cor verificada nos ensaios com o zeólito NaY ou NaX, relativas à redução de Cr, provavelmente devido ao pH das soluções ser mais alcalino (superior a 8) que nos estudos anteriores e, portanto, fora da gama de pH ideal para a redução do Cr (VI). Este aumento de pH está relacionado com grupos OH^- presentes no zeólito tratado que difundem da estrutura para a solução, como por exemplo na forma de hidróxidos de silício presentes na fase amorfa do zeólito, resultantes do ataque aos tetraedros de SiO_4 . Os valores de pH registados são apresentados na figura 4.12:

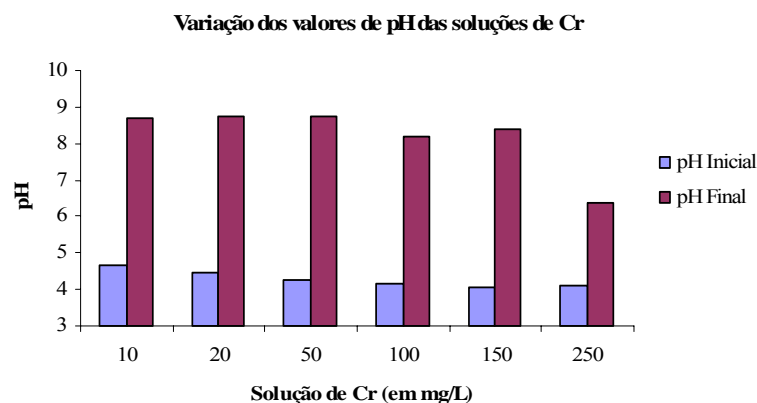


Fig. 4.12: Variação do pH nas soluções de Cr. O pH inicial refere-se às soluções – mãe de crômio.

O sistema baseado no NaY_A obteve a remoção mais elevada para a solução-mãe de 10 mg_{Cr}/L. Para as restantes soluções, os valores de C/C^0 registados no final do ensaio encontram-se entre 0,80 e 0,95. Em geral, as remoções são inferiores às remoções observadas para as soluções homólogas, utilizadas na bioissorção em suporte de zeólito NaY inalterado.

Os valores de remoção final, *uptakes* finais e *uptakes* máximos registados estão expostos na tabela 4.9:

TABELA 4.9: Valores de remoção final, *uptake* final e *uptake* máximos registados.

Solução – mãe (mg _{Cr} /L)	Remoção Final (%)	<i>Uptake</i> Final (mg _{Cr} /g _{zeólito})	<i>Uptake</i> Máximo (mg _{Cr} /g _{zeólito})
10	77,4	0,67	0,72
20	6,3	-0,09	0,23
50	5,8	-0,31	0,01
100	6,3	-0,49	2,64
150	16,1	1,85	5,30
250	18,6	4,08	4,67

A justificação para a ocorrência de valores de *uptake* negativos com remoções positivas prende-se com o facto do cálculo do *uptake* considerar o número de moles existentes no volume de solução-mãe utilizado e no final do ensaio (a variação do volume com a adição de inóculo é considerada para o volume final), mas a remoção é calculada pela razão entre concentração final de Cr e a concentração inicial do mesmo (sem adição de inóculo). Assim sendo, a obtenção de um valor de *uptake* negativo ocorre quando o zeólito adicionado adsorve água da solução, originando assim um aumento aparente da concentração de Cr (VI) em solução. Este fenómeno é provável na medida em que o NaY_A foi adicionado à solução quando se encontrava anidro.

Os valores de *uptake* finais negativos indicam que a remoção registada foi provocada pela diluição aquando da adição do inóculo de *Arthrobacter viscosus* e, portanto, as remoções observadas são apenas aparentes. Não é esse o caso das soluções mais concentradas. Apesar da provável adsorção de água nestas soluções, os valores de *uptake* superiores aos registados no NaY inalterado, para as mesmas concentrações, tanto em valor final como em valor máximo registado. A solução de 10 mg_{Cr}/L também apresenta um *uptake* final ligeiramente superior ao do NaY inalterado.

A modificação da superfície do NaY melhorou o desempenho do zeólito na remoção do Cr (VI) nas soluções mais concentradas (150 e 250 mg_{Cr}/L). Apesar dos valores de *uptake* finais serem inferiores nas restantes soluções, os valores de *uptake* máximos registados foram superiores em quase toda a gama de concentrações estudadas, comparativamente à bioadsorção em suporte de NaY inalterado.

Do ajuste das isotérmicas de adsorção de Langmuir e Freundlich aos resultados experimentais geraram-se os gráficos da figura 4.13:

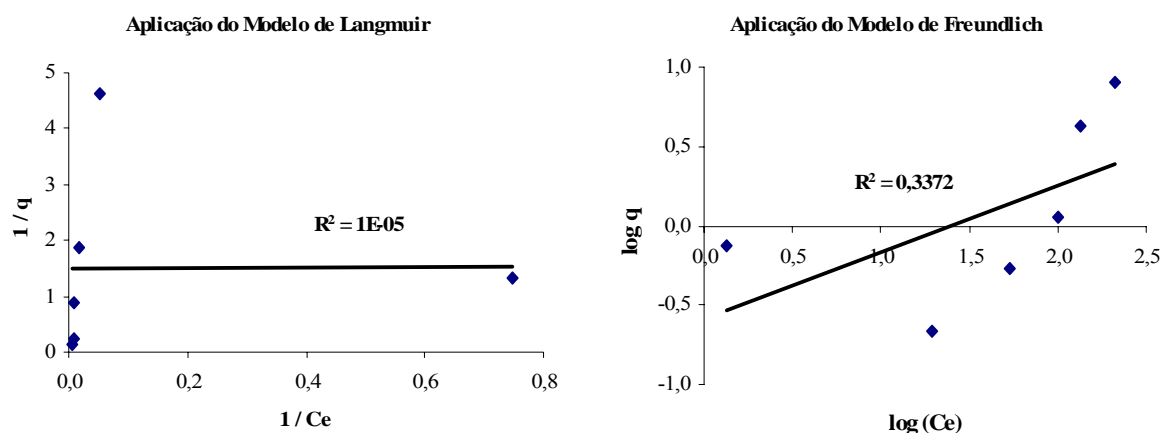


Fig. 4.13: Ajuste dos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich.

Com a exceção do ponto experimental gerado pela solução de 10 mg_{Cr}/L, os pontos experimentais exibem correlação. A rejeição desse ponto experimental origina os gráficos da figura 4.14:

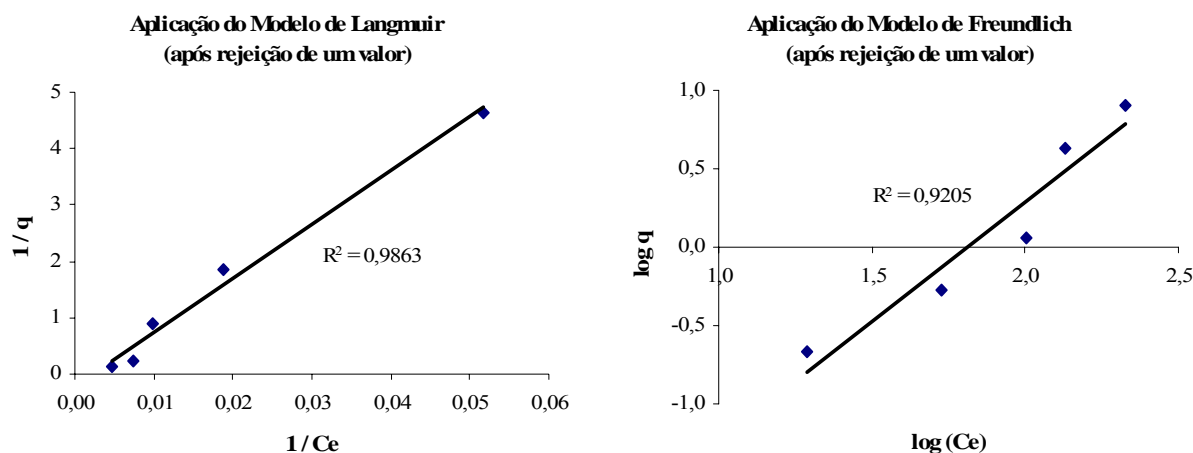


Fig. 4.14: Ajuste dos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich, após rejeição de um ponto experimental.

Após a rejeição do ponto experimental, os restantes apresentam-se lineares para com os modelos de adsorção propostos. A correlação obtida para o modelo de Freundlich é menor do que a obtida para o NaY, mesmo após rejeição do valor.

Os parâmetros das isotérmicas respectivas são apresentados na tabela 4.10:

TABELA 4.10: Parâmetros dos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich.

	Modelo de Langmuir		Modelo de Freundlich	
	q_m (mg _{Cr} /g _{NaY})	b (mg _{Cr} ⁻¹ .L)	k (mg _{Cr} ⁻¹ .L)	$1/n$
Valores	- 4,53	- 0,0023	0,0018	1,522

Os valores dos parâmetros obtidos para o modelo de Langmuir apresentam valores negativos, o que indica que o modelo de Langmuir não é suficiente para descrever matematicamente a remoção do Cr (VI) pelo sistema *Arthrobacter viscosus*-NaY_A. O parâmetro $1/n$ assumiu valores superiores a 1, o que não ocorreu para o NaY, e o parâmetro k é muito inferior aos obtidos com zeólito NaY ou NaX.

Os modelos de isotérmica de adsorção propostos são insuficientes para descrever matematicamente o processo de bioadsorção de Cr (VI) suportada em zeólito NaY_A.

Finalmente, algumas amostras foram sujeitas a análise química elementar (Si, Na, Al e Cr), e os resultados estão apresentados na tabela 4.11:

TABELA 4.11: Quantificação dos elementos Si, Na, Al e Cr para as algumas amostras sólidas recolhidas.

Amostra	%Na	%Cr	Fórmula Elementar	Razão Si/Al
NaY _A	8,96	0,0	Na ₆₁ Si ₁₃₇ Al ₅₅ O ₃₈₄	2,51
CrNaY _A 100	7,37	0,08	Cr _{0,24} Na ₅₁ Si ₁₃₄ Al ₅₈ O ₃₈₄	2,32
CrNaY _A 250	6,05	0,12	Cr _{0,38} Na ₄₃ Si ₁₃₅ Al ₅₇ O ₃₈₄	2,39

Comparando aos dados obtidos para as amostras do NaY inicial, o teor de Cr retido na estrutura é menor, sendo o motivo principal o menor *uptake* registado na bioadsorção em suportes de zeólito NaY_A. Ao contrário do sucedido no NaY, há uma alteração da razão Si/Al após a bioadsorção, que se pode dever à libertação de grupos com Si provenientes da superfície do NaY_A, que está desgastada após o ataque com NaOH. Há ainda a hipótese de serem libertados hidróxidos de silício, o que justificaria o aumento do pH das soluções de Cr para valores mais alcalinos que os registados no NaY, minimizando a eficácia da redução do Cr (VI) desempenhada pelo sistema.

Deste estudo conclui-se que há uma modificação efectiva da superfície do NaY por tratamento com NaOH. Este tratamento aparenta diminuir a eficácia do zeólito como suporte na bioadsorção de Cr (VI) nas concentrações intermédias, mas a remoção nas soluções mais concentradas foi melhorada. A retenção de Cr na estrutura do zeólito é inferior quando comparada com o teor de Cr na estrutura do NaY inalterado, indiciando que o Cr é retido na superfície externa do zeólito, que está mais afectada pelo tratamento. O desprendimento de material da superfície explicaria o facto da retenção ser inferior.

4.2.3 Bioadsorção de Cr (VI) em suportes de zeólito NaY_B

Para o segundo zeólito tratado (NaY_B), os resultados da bioadsorção originaram as curvas C/C° apresentadas na figura 4.15:

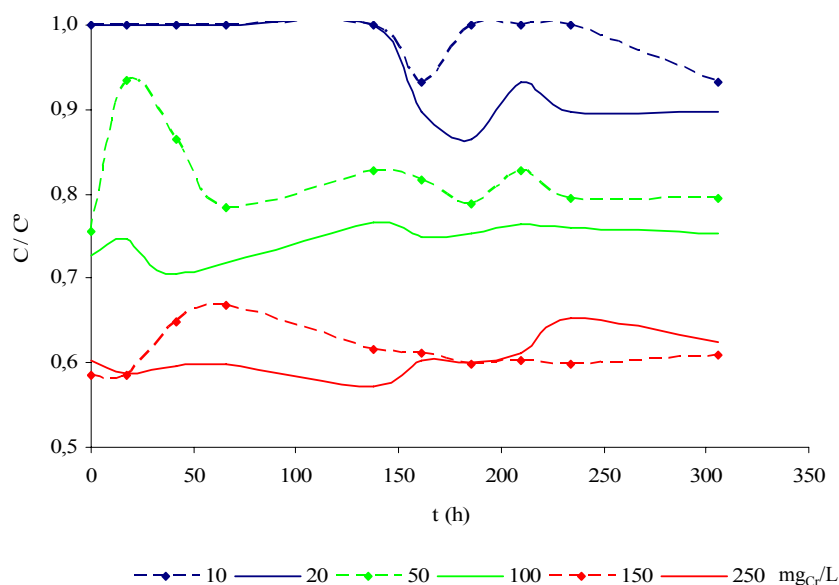


Fig. 4.15: Dependência de C/C^0 no tempo para a bioissorção de Cr (VI) em suporte de zeólito NaY_B.

Comparando o ordenamento das curvas C/C^0 com as obtidas na bioissorção suportada em NaY observa-se uma inversão da ordem destas. Os valores mais baixos de C/C^0 são obtidos nas concentrações mais elevadas, indicando que o sistema baseado em NaY_B actua mais eficazmente nestas concentrações. Tal como no caso do NaY_A, não foi registada nenhuma alteração da cor das soluções durante o ensaio, ou seja, não foi observada redução visível do Cr da forma que foi observada no NaY. O pH registado foi mais alcalino do que o registado para o NaY inalterado, o que terá limitado a eficácia da redução do Cr pelo sistema. Os valores de pH final registados são apresentados na figura 4.16:

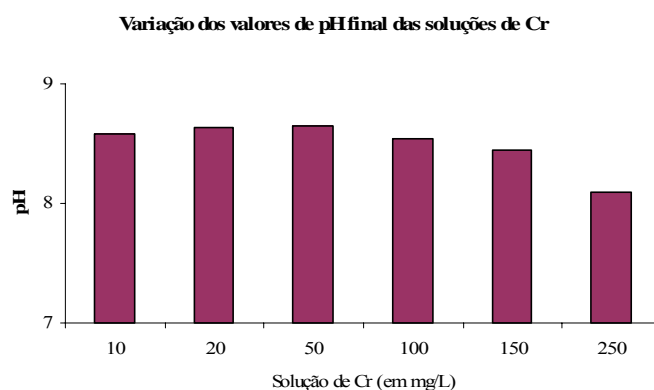


Fig. 4.16: Valores de pH final das soluções de Cr. Os valores de pH inicial não foram registados.

Neste ensaio, as remoções de Cr foram superiores ao observado para o NaY ou NaY_A, com especial destaque para as soluções mais concentradas. Em quase todas as soluções, a

remoção final é semelhante à remoção registrada nos instantes iniciais, com exceção das soluções menos concentradas (10 e 20 mg_{Cr}/L), em que há um decréscimo da concentração após as 150 horas de ensaio. A tabela 4.12 apresenta os valores de *uptake* final e máximo, e remoção final.

TABELA 4.12: Valores de remoção final, *uptake* final e *uptake* máximos registrados.

Solução – mãe (mg _{Cr} /L)	Remoção Final (%)	<i>Uptake</i> Final (mg _{Cr} / gzeólito)	<i>Uptake</i> Máximo (mg _{Cr} / gzeólito)
10	6,8	-0,018	-0,018
20	10,2	0,03	0,14
50	20,6	1,16	1,54
100	24,7	3,14	4,06
150	39,1	9,28	10,05
250	37,5	15,27	18,16

A observação de um valor de *uptake* negativo para a solução de 10 mg_{Cr}/L é justificada da mesma forma que foi comentado no ponto anterior. Como se pode constatar, os valores de *uptake* são superiores aos atingidos nos sistemas de biossorção suportada em NaY inalterado ou no NaY_A. Apesar do tratamento não ter sido tão extenso como no caso do NaY_A, a menor degradação da estrutura zeolítica parece melhorar o desempenho do sistema *Arthrobacter viscosus*–zeólito na remoção do Cr (VI).

A aplicação dos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich aos resultados experimentais é apresentada na figura 4.17:

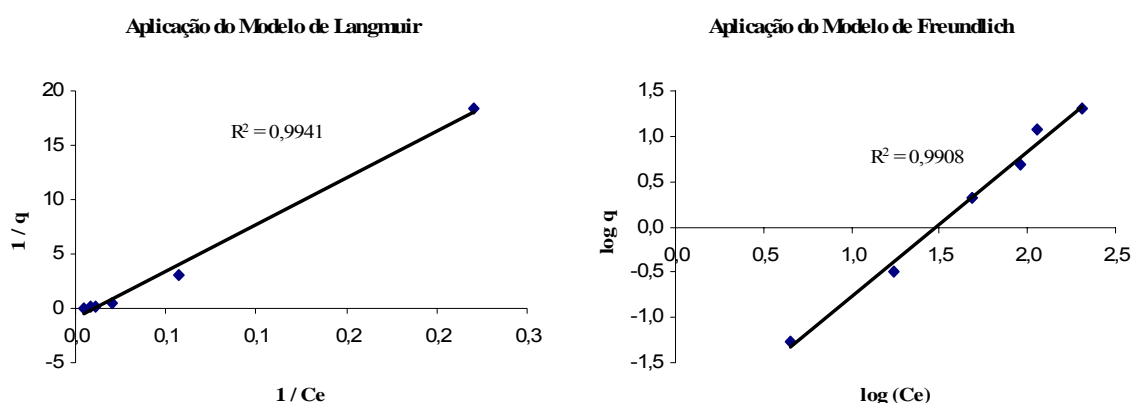


Fig. 4.17: Aplicação dos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich.

Os pontos experimentais apresentam boa correlação. Os valores dos parâmetros das equações dos modelos são apresentados na tabela 4.13:

TABELA 4.13: Parâmetros dos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich.

	Modelo de Langmuir		Modelo de Freundlich	
	q_m ($\text{mg}_{\text{Cr}} / \text{g}_{\text{NaY}}$)	b ($\text{mg}_{\text{Cr}}^{-1} \cdot \text{L}$)	k ($\text{mg}_{\text{Cr}}^{-1} \cdot \text{L}$)	$1/n$
Valores	- 1,05	- 0,01	0,004	86,445

Os parâmetros da equação de Langmuir apresentam valores negativos, o que indica que este modelo não é aplicável na descrição do processo de remoção de Cr, apesar da linearidade que os pontos experimentais demonstram possa indicar que o processo se assemelhe a uma adsorção. O zeólito NaY_B poderá desempenhar um papel mais activo no mecanismo de remoção global do Cr, comparativamente ao NaY inalterado. Este facto aumenta o carácter heterogéneo do sistema de bioadsorção, originando a não observação dos pressupostos dos modelos de adsorção de Langmuir. Apesar do modelo de Freundlich apresentar uma correlação superior à obtida pelos restantes zeólitos ensaiados, os parâmetros obtidos mostram uma adsorção menos eficaz (menores valores de k e n), comparativamente ao NaY não tratado, pelo que este modelo não permite por si só descrever o processo de remoção do Cr (VI) pelo sistema.

Por último, algumas amostras foram sujeitas a análise química elementar (Si, Na, Al e Cr), e os resultados estão apresentados na tabela 4.14:

TABELA 4.14: Quantificação dos elementos Si, Na, Al e Cr para algumas amostras sólidas recolhidas.

Amostra	%Na	%Cr	Fórmula Elementar	Si / Al
NaY _B	8,61	0,00	$\text{Na}_{62}\text{Si}_{140}\text{Al}_{52}\text{O}_{384}$	2,72
CrNaY _B 50	7,45	0,01	$\text{Cr}_{0,03}\text{Na}_{54}\text{Si}_{133}\text{Al}_{59}\text{O}_{384}$	2,28
CrNaY _B 100	7,09	0,02	$\text{Cr}_{0,06}\text{Na}_{58}\text{Si}_{133}\text{Al}_{59}\text{O}_{384}$	2,29
CrNaY _B 250	6,18	0,03	$\text{Cr}_{0,1}\text{Na}_{45}\text{Si}_{135}\text{Al}_{57}\text{O}_{384}$	2,36

A quantidade de Cr retida por este zeólito é muito menor do que no caso do NaY ou NaY_A. A lavagem realizada durante a filtração pode justificar uma dessorção de metal mais acentuada para este suporte, cuja estrutura está mais afectada do que no caso dos zeólitos NaY ou NaX inalterados. Este facto justificaria a perda de silício do zeólito após bioadsorção, que lhe confere uma razão Si/Al bastante menor do que a original (de 2,72 para cerca de 2,3). Os valores da razão Si/Al após bioadsorção são semelhantes aos de amostras equivalentes do zeólito NaY_A, mas a variação é maior. Isto sugere que ocorre uma libertação de porções de material amorfo da superfície do zeólito, constituída maioritariamente por Si e pelo biofilme que se fixou na

superfície. O Cr estará retido pelo biofilme e portanto, aquando dessa libertação, ele seria também arrastado, o que justificaria o baixo teor de Cr retido no zeólito.

Concluindo este estudo, constatámos que apesar de sofrer um tratamento menos severo, o NaY_B melhora consideravelmente a capacidade de bioadsorção de Cr. No entanto, este suporte não permite grandes retenções de Cr na estrutura, mas este facto pode ser devido à lavagem do sólido que elimina parte do Cr localizado nas fracções amorfas de Si. A centrifugação poderia ser um processo de separação alternativo à filtração, podendo desta forma conservar mais Cr na estrutura. Numa perspectiva de trabalho futuro seria interessante recorrer a este método de recolha do zeólito das soluções.

Dado que o estudo de tratamento superficial do NaY incidiu principalmente na avaliação do seu desempenho como suporte para a bactéria *Arthrobacter viscosus*, a caracterização do zeólito foi escassa. A provável formação de mesoporos na superfície poderia justificar uma maior rugosidade da mesma e consequentemente uma área superficial maior, permitindo a fixação de maior quantidade de biofilme. Essa maior superfície de biofilme contribuiria para uma maior redução de Cr (VI), explicando os valores de *uptake* superiores obtidos com o NaY_B. A avaliação da presença de mesoporos e determinação de áreas superficiais dos zeólitos teria de ser efectuada por isotérmicas de adsorção de azoto. Uma vez na posse desses dados, será possível compreender melhor os fenómenos que provocaram as diferenças de *uptake* observados para o NaY, NaY_A e NaY_B.

4.3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS DO ESTUDO DE BIOSSORÇÃO DE Fe (III)

4.3.1 Bioissorção de Fe (III) em suportes de zeólito NaY

O ensaio de bioissorção do Fe (III) decorreu durante 220 horas. As curvas C/C^0 obtidas são apresentadas na figura 4.18:

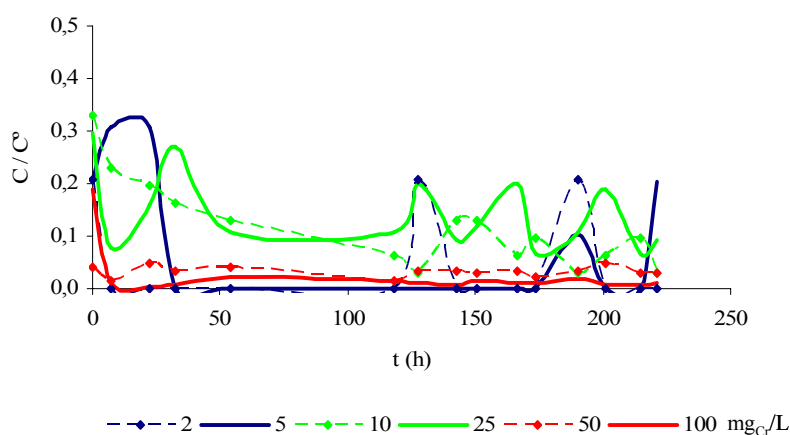


Fig. 4.18: Dependência de C/C^0 no tempo para as várias soluções de ferro utilizadas.

Em solução aquosa, o Fe (III) existe na forma Fe^{3+} (Bard, 1985), que sendo um catião, permuta com o Na^+ do zeólito, o que explica as remoções elevadas registadas para este elemento. A remoção deste metal é muito rápida, como é possível ver nos instantes iniciais do ensaio, em que se registaram remoções imediatas acima dos 60 %. Estes dados indicam que a remoção do Fe (III) pelo sistema *Arthrobacter viscosus*–NaY é determinada pela permuta iónica do Fe (III) pelos catiões Na^+ do zeólito. A contribuição da bioissorção pela bactéria será menos importante do que a permuta iónica no zeólito. Este último é um processo mais rápido do que a metabolização do Fe (III) pela bactéria.

Das diferentes soluções estudadas, apenas as soluções com concentração intermédia (10 e 25 mg_{Fe}/L) não registaram remoções de 100 % em todo o tempo de ensaio. A variabilidade da concentração de Fe ao longo do tempo de ensaio para as concentrações baixas/intermédias pode ser devida à libertação de iões Fe^{3+} do zeólito para a solução, fruto da competição de outros iões, nomeadamente o H^+ . O equilíbrio de permuta iónica não é atingido em virtude das constantes variações iónicas do meio, provavelmente determinadas pelo metabolismo da bactéria *Arthrobacter viscosus*.

Os valores de pH inicial e final de cada solução estudada estão apresentados no gráfico da figura 4.19:

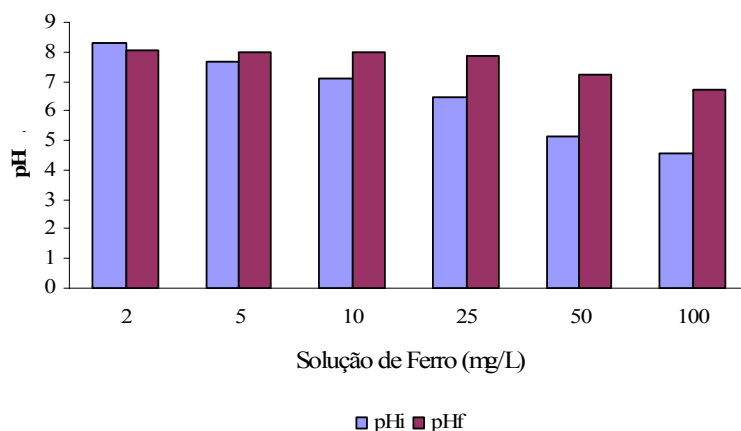


Fig. 4.19: Valores de pH inicial e final para as várias soluções estudadas.

A análise da variação do pH indica que o sistema estabiliza o valor de pH final a valores próximos de 8,0. As soluções mais concentradas são mais ácidas do que as restantes, e esse facto pode justificar a competição do Fe (III) com os iões H^+ por um sítio de permuta iónica do zeólito. Este fenómeno induziria variabilidade da concentração de Fe (III) ao longo do tempo, mais notório nas soluções mais concentradas (por terem pH mais baixo, e portanto maior quantidade de iões H^+).

As remoções finais, valores de *uptake* e quantidades de Fe presentes em solução são apresentados na tabela 4.15:

TABELA 4.15: Valores de remoção, *uptake* e quantidades de Fe presente em cada solução (volume de 150 mL).

Solução Mãe (mg_{Fe}/L)	Remoção (%)	<i>Uptake</i> (mg_{Fe}/g_{NaY})	m_{Fe} inicial (mg_{Fe})
2	100,00	0,27	0,27
5	79,50	0,41	0,53
10	97,12	1,58	1,63
25	90,71	3,63	4,04
50	97,22	7,37	7,60
100	98,90	14,00	14,17

Os valores de *uptake* obtidos são muito próximos do valor limite, o que indica que a quantidade de metal máxima utilizada neste ensaio é menor do que a capacidade máxima suportada pelo sistema. Para tentar aferir da capacidade máxima do sistema de biossorção

Arthrobacter viscosus–NaY procedeu-se a um ensaio complementar, realizado nas mesmas condições experimentais do anterior, mas com concentrações de ferro diferentes (100, 500 e 1000 mg_{Fe}/L). As curvas C/C° obtidas para este ensaio são apresentadas na figura 4.20:

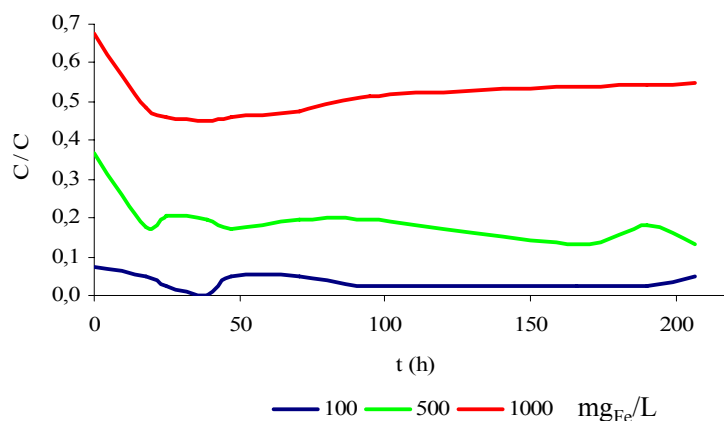


Fig. 4.20: Dependência de C/C° no tempo, obtidas para o ensaio complementar ao estudo de bioissorção de ferro em suportes de zeólito NaY.

Como é possível observar na figura 4.20 o sistema de bioissorção removeu quase completamente o Fe (III) presente na solução–mãe de 100 mg_{Fe}/L, tal como no estudo anterior. O mesmo já não se verificou para as soluções mais concentradas, em que as remoções foram de 87 % e 45 % para, respectivamente, soluções–mãe de 500 e 1000 mg_{Fe}/L. A remoção máxima ocorre entre as 24 e 48 horas, em quase todas as soluções, exceptuando a de concentração inicial de 500 mg_{Fe}/L. Para esta solução também se observou um máximo de remoção abaixo das 30 horas, mas verifica-se uma remoção progressiva de Fe até se atingir uma remoção máxima na ultima amostragem realizada (209 h).

Neste caso, os valores de *uptake* finais foram de 52,2 e 48,3 mg_{Fe}/g_{NaY} para, respectivamente, a solução–mãe de 500 e 1000 mg_{Fe}/L.

Os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich foram aplicados aos resultados experimentais do estudo de bioissorção de Fe suportada em NaY. Os gráficos obtidos são apresentados na figura 4.21:

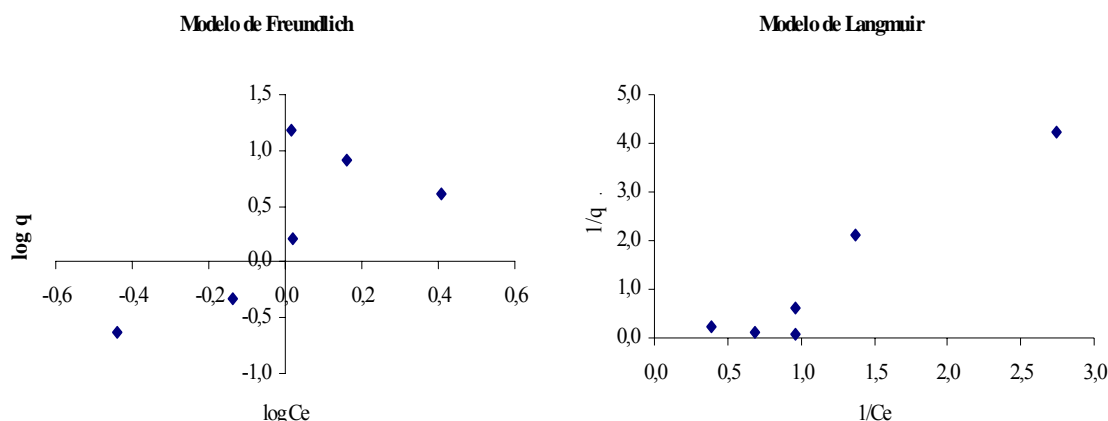


Fig. 4.21: Aplicação dos modelos linearizados de adsorção de Langmuir e Freundlich.

Alguns pontos experimentais são colineares após aplicação dos modelos, mas pelo menos dois pontos experimentais apresentam desvios dessa linearidade. Os pontos experimentais que não são descritos pelos modelos são os pontos respectivos às soluções-mãe de 50 e 100 $\text{mg}_{\text{Fe}}/\text{L}$, o que indica que os modelos poderão ser aplicáveis em concentrações inferiores a 50 $\text{mg}_{\text{Fe}}/\text{L}$, gama de concentrações na qual a remoção aparenta ser controlada por adsorção ao suporte biofilme-NaY. Para concentrações superiores, o aumento da força iônica da solução favorece a permuta iônica realizada pelo zeólito NaY e esta assume, face à adsorção, um desempenho mais preponderante na remoção total, e os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich deixam de ser aplicáveis.

A quantificação do sódio presente em solução no final do ensaio reforça esta hipótese. Os valores de concentração de sódio obtidos estão apresentados no gráfico da figura 4.22:

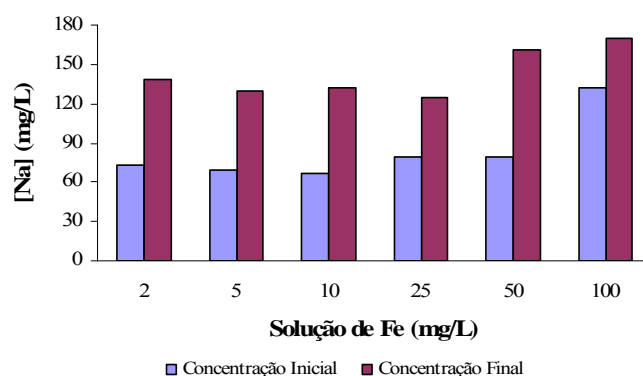


Fig. 4.22: Concentrações iniciais e finais de sódio obtidas para as várias soluções de Fe ensaiadas. O ponto inicial refere-se à 1ª amostra recolhida ($t = 0$ horas) e não à concentração de sódio na solução mãe.

Nas soluções de Fe de menor concentração, a quantidade de sódio libertado pelo zeólito é semelhante, mas nas duas soluções mais concentradas, a libertação de sódio é superior às anteriores, quer em valor inicial como em final. Este facto que indica que o zeólito realizou uma permuta mais acentuada nestas soluções mais concentradas, devido à entrada de um maior número de iões Fe^{3+} (e correspondente libertação de iões Na^+).

Do estudo de bioissorção de Fe (III) em suporte NaY, podemos concluir que estando perante uma espécie catiónica em solução, a remoção desta espécie por parte do sistema *Arthrobacter viscosus*–NaY é de natureza diferente à remoção de Cr (VI), em que o processo ocorria por captura do metal pelo biofilme. No presente caso, a remoção é promovida por adsorção à biomassa e por permuta iónica. No entanto, esta actua com maior preponderância na remoção global do Fe nas soluções de maior concentração inicial do mesmo, como se conclui do estudo de aplicabilidade dos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich. Uma hipótese para justificar esta ocorrência é o bloqueio parcial dos poros do zeólito por parte da biomassa, impedindo o Fe de permutar quando em baixas concentrações. Nas concentrações mais elevadas, a maior força iónica permitirá vencer o bloqueio.

A remoção de Fe (III) realizada por este sistema é rápida, sendo o máximo de remoção atingido entre as 24 e 48 horas de ensaio, nas várias soluções estudadas. O *uptake* mais elevado foi de $52,2 \text{ mg}_{\text{Fe}}/\text{g}_{\text{zeólito}}$, para uma concentração inicial de $500 \text{ mg}_{\text{Fe}}/\text{L}$.

4.3.2 Bio sorção de Fe (III) em suporte de zeólito NaX

O ensaio de bio sorção em suporte de zeólito NaX decorreu durante 170 horas. As curvas C/C^0 obtidas estão apresentadas na figura 4.23. A tabela 4.16 apresenta os valores de remoção final, *uptake* final e quantidade máxima de Fe presente em cada volume de solução mãe:

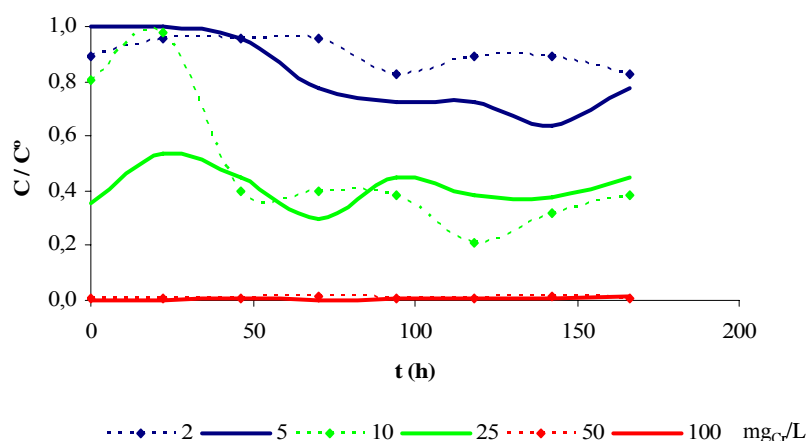


Fig. 4.23: Dependência de C/C^0 no tempo para as várias soluções de Fe utilizadas.

TABELA 4.16: Valores de remoção, *uptake* e quantidades de Fe presente em cada solução (volume de 150 mL).

Solução Mãe (mg _{Fe} /L)	Remoção (%)	<i>Uptake</i> (mg _{Fe} /g _{NaY})	m _{Fe} inicial (mg _{Fe})
2	17,2	0,04	0,45
5	36,4	0,09	0,63
10	79,0	1,34	2,32
25	70,1	2,95	5,85
50	99,5	10,71	10,84
100	99,9	21,24	21,59

Ao contrário do sucedido no caso do NaY, a remoção não foi completa nas soluções menos concentradas, mas atinge 100 % no caso das duas soluções mais concentradas em estudo. Em geral, a remoção final aumentou com o aumento da concentração da solução-mãe.

A remoção ligeira registada nas soluções menos concentradas pode ser devida ao bloqueio parcial dos poros do zeólito NaX aquando da adição do inóculo de *Arthrobacter viscosus*, que se faz antes da adição de solução de metal. Este bloqueio dificulta a permuta iónica e o processo de remoção ocorre por bio sorção. Pode ter ocorrido difusão do ferro adsorvido no biofilme para a estrutura do zeólito, o que explicaria o aumento da remoção a partir das 50 horas de ensaio. No caso das restantes soluções o aumento da força iónica do meio promove a entrada

no zeólito de um maior número de espécies Fe^{3+} e o efeito de permuta iônica prevalece sobre a adsorção ao biofilme. Este fenômeno foi igualmente observado na biossorção em suporte de zeólito NaY.

A avaliação do pH das soluções demonstra que o sistema *Arthrobacter viscosus*–NaX tende a estabilizar o pH a valores próximos de 8,0, tal como no NaY. A figura 4.24 apresenta os valores de pH registrados para as várias soluções estudadas:

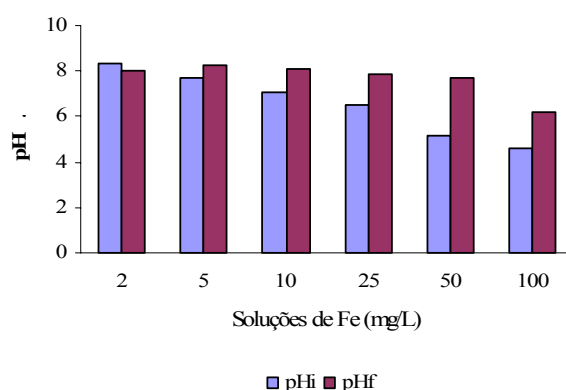


Fig. 4.24: Valores de pH inicial e final para as várias soluções.

O estudo da aplicabilidade dos modelos de adsorção de Langmuir e de Freundlich apresentou resultados semelhantes aos do sistema suportado em NaY. A aplicação dos modelos de adsorção é apresentada na figura 4.25:

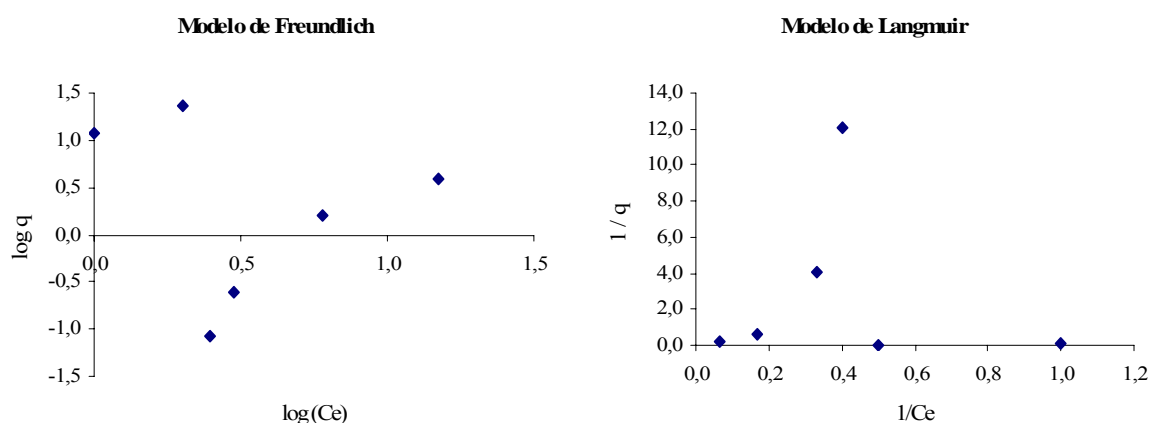


Fig. 4.25: Aplicação dos modelos linearizados de adsorção de Langmuir e Freundlich.

Em ambos os modelos há dois pontos experimentais que não apresentam correlação com os outros, que são os pontos originados pelas soluções–mãe de 50 e de 100 $\text{mg}_{\text{Fe}}/\text{L}$. Este desvio indica que na remoção de Fe (III) pelo sistema biofilme–NaX, quanto maior a concentração

inicial maior será a preponderância da permuta iónica sobre a adsorção ao suporte. Pela mesma razão, os modelos de adsorção não permitem, por si só, a descrição da remoção do Fe pelo sistema biofilme–NaX em toda a gama de concentrações estudada, embora nas soluções menos concentradas os resultados apresentem correlação.

A quantificação do sódio presente em solução no final no ensaio confirma que a permuta iónica é mais acentuada nas soluções mais concentradas, como demonstra o gráfico da figura 4.26:

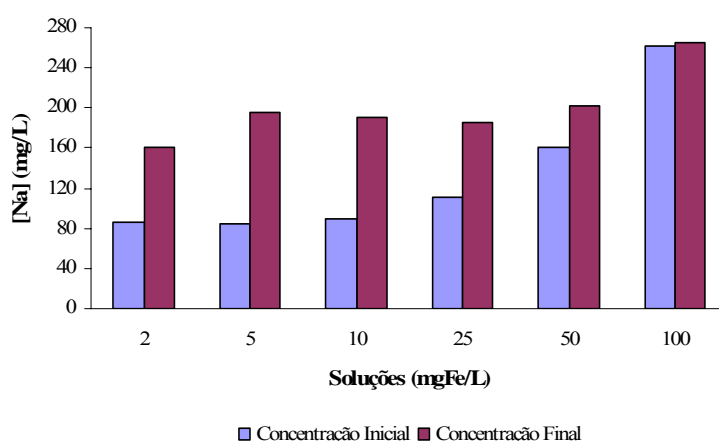


Fig. 4.26: Concentrações de sódio iniciais e finais, para as várias soluções de Fe estudadas. O ponto inicial refere-se à 1ª amostra recolhida ($t = 0$ horas) e não à concentração de sódio na solução mãe.

A quantidade de sódio presente em solução é superior à observada para o NaY, o que seria de esperar dado que o NaX tem maior quantidade de Na^+ na estrutura. A maior libertação do sódio ocorre nas soluções mais concentradas em ferro, com destaque para a solução mais concentrada, 100 mgFe/L , indicando que foi nesta solução que a permuta iónica se realizou em maior extensão, devido à maior quantidade de iões Fe^{3+} em solução. O facto de não se observar diferença entre a concentração de Na inicial e final na solução de 100 mgFe/L demonstra a grande velocidade do processo de permuta iónica a concentrações elevadas.

A remoção do ferro presente em solução é igualmente rápida no NaX e no NaY. A remoção é realizada por uma conjugação de biossorção e de permuta iónica, sendo que a última adquire maior preponderância na remoção total para as soluções de maior concentração, devido ao aumento da força iónica do meio. A variação do sódio presente em solução é indicativa deste facto.

O estudo de aplicabilidade das isotérmicas de adsorção de Langmuir e Freundlich conclui que estes modelos podem ser aplicados nas concentrações baixas, mas no caso das concentrações mais elevadas os pontos experimentais não são descritos por estes modelos, em virtude da maior permuta iónica observada.

4.4 Conclusões do estudo de bioissorção de crómio e ferro

O sistema de remoção de metais pesados proposto neste trabalho demonstra capacidade de remoção de Cr (VI) e Fe (III) em solução aquosa.

A acção combinada da redução do Cr (VI) pela bactéria *Arthrobacter viscosus* e posterior permuta iónica dos estados reduzidos pelos zeólito NaY ou NaX permite a inclusão desse metal na estrutura dos zeólito. A remoção do Cr (VI) pelo sistema assemelha-se a uma adsorção, sendo que esta ocorrerá principalmente no biofilme, sendo possivelmente este passo que controla todo o processo de remoção. Os valores de *uptake* mais elevados foram obtidos pelo sistema suportado em NaX e são da ordem dos 5 mg_{Cr}/g_{zeólito}. A modificação estrutural do zeólito NaY permitiu melhorar o desempenho do sistema para a remoção de Cr (VI) no intervalo das concentrações mais elevadas do estudo. No entanto, tal só foi possível para uma modificação ligeira (NaY_B). No caso da modificação mais severa (NaY_A), o desempenho foi prejudicado comparativamente ao NaY inalterado. Os valores de *uptake* máximos registados com recurso a zeólitos modificados foram da ordem dos 18 mg_{Cr}/g_{zeólito}. A redução do Cr (VI) aparenta ser beneficiada quando o pH da solução se encontra entre 7 e 8.

No caso do estudo de bioissorção de Fe constatou-se que ocorreram dois processos simultâneos, a bioissorção e a permuta iónica no zeólito. Os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich não são adequados para a interpretação dos dados experimentais pelo facto de existirem estes processos simultâneos. O valor de *uptake* mais elevado obtido neste estudo foi de 52 mg_{Fe}/g_{zeólito}, para uma concentração inicial de 500 mg_{Fe}/L.

CAPÍTULO 5

ESTUDOS DE IMOBILIZAÇÃO DE COMPLEXOS METÁLICOS

CAP. 5 ESTUDOS DE IMOBILIZAÇÃO DE COMPLEXOS METÁLICOS

Neste capítulo descreve-se a imobilização de complexos de crómio e ferro com ligandos derivados de piridazina, em zeólitos NaY e NaX, pelo método da síntese *in-situ*.

Primeiramente, será descrito um estudo prévio à imobilização, em que se avaliou a capacidade dos iões Cr^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e Fe^{3+} formarem compostos de coordenação com um dos ligandos estudados, o ligando 3-etoxi-6-cloropiridazina. Posteriormente são apresentados e discutidos os resultados do estudo de síntese *in-situ* de complexos de ferro e crómio nos suportes recolhidos dos ensaios de biofixação.

5.1 Síntese e caracterização dos ligandos utilizados

Os ligandos foram sintetizados por substituição nucleofílica aromática do precursor 3,6-dicloropiridazina com metanoato de sódio (NaOCH_3), etanoato de sódio (NaOC_2H_5) ou hidroxipiperidina ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$). O esquema da figura 5.1 apresenta as reacções de síntese dos ligandos:

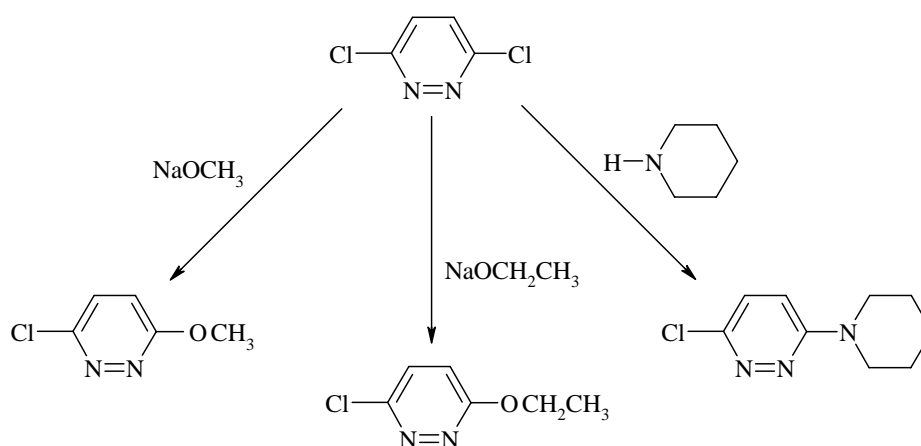


Fig. 5.1: Esquema da síntese dos diferentes ligandos.

A caracterização destes compostos por espectroscopia UV-Vis é apresentada na figura 5.2:

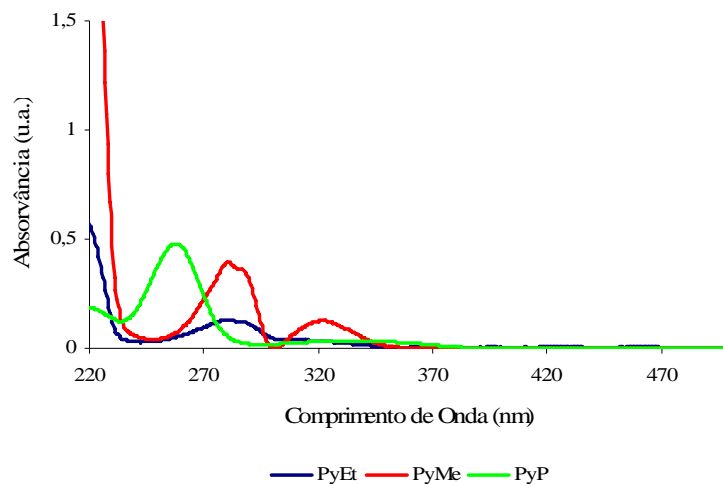


Fig. 5.2: Espectros UV-Vis dos vários ligandos utilizados, a concentrações de 50 mg/L, em éter dietílico.

Os compostos 3-metoxi-6-cloropiridazina (PyMe) e 3-etoxi-6-cloropiridazina (PyEt) exibem máximos de absorvância a 280 nm, ao passo que o ligando 3-piperidino-6-cloropiridazina (PyP) exibe um máximo de absorvância a 280 nm. Estes comprimentos de onda serão utilizados para determinar a variação da concentração de ligando em solução durante a síntese de complexos *in-situ*.

Os espectros de infravermelho dos vários ligandos são apresentados na figura 5.3:

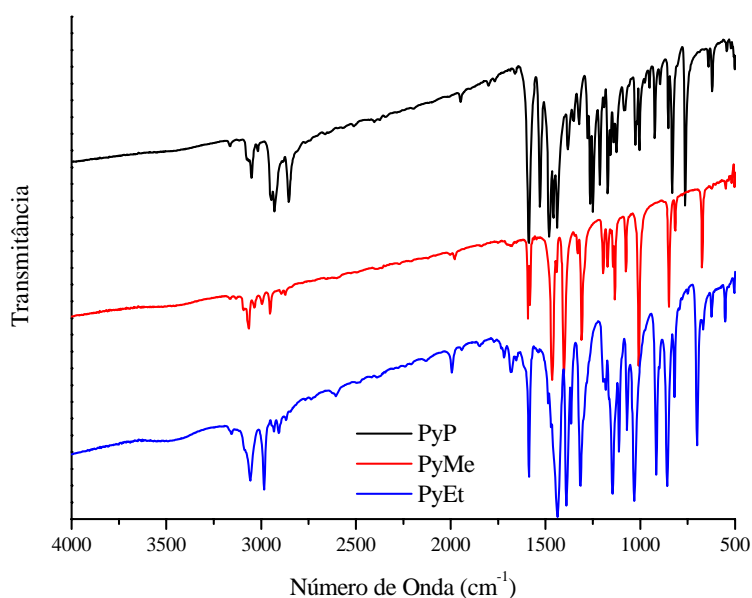


Fig. 5.3: Espectros de infravermelho dos diferentes ligandos.

Os ligandos apresentam bandas de absorção intensas na região dos 1200 a 1500 cm^{-1} , o que permite a detecção destes compostos em zeólitos, uma vez que estes não absorvem nessa região do espectro.

A estabilidade térmica dos ligandos foi avaliada por TGA. As curvas de degradação destes compostos são aprestandas na figura 5.4:

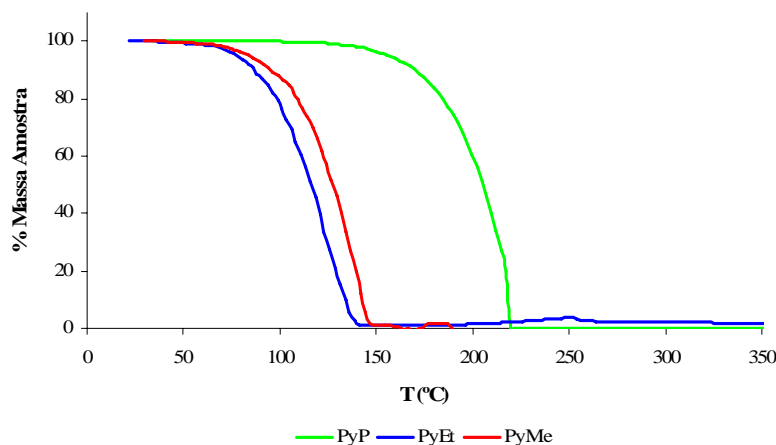


Fig. 5.4: Curvas de degradação térmica dos diferentes ligandos, obtidas por TGA.

Os ligandos 3-metoxi-6-cloropiridazina e 3-etoxi-6-cloropiridazina degradam a partir dos 50 °C, ao passo que o ligando 3-piperidina-6-cloropiridazina é estável até 125 °C.

5.2 Síntese dos complexos de crómio e ferro

Com o objectivo de avaliar a viabilidade da formação de compostos de coordenação de crómio e ferro com ligandos derivados de piridazina, foram sintetizados os complexos em solução. A caracterização destes foi feita recorrendo às técnicas de FTIR e TGA-DTG, uma vez que estas são utilizadas na caracterização de complexos imobilizados.

O espectro de IV do sólido resultante da reacção do tricloreto de crómio com o ligando 3-etoxi-6-cloropiridazina (PyEt) é apresentado na figura 5.5:

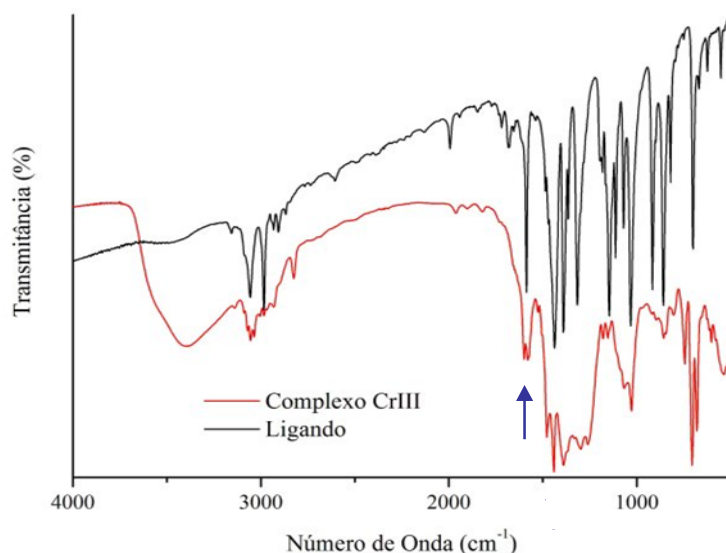


Fig. 5.5: Comparação dos espectros FTIR do ligando 3-etoxi-6-cloropiridazina e do complexo de Cr (III) recolhido. A seta indica a banda a 1587 cm^{-1} .

A banda a 1587 cm^{-1} é atribuída à deformação de estiramento da ligação C=N do anel aromático de piridazinas (Lambert *et al.*, 1998; Brandt *et al.*, 2004). Esta banda observa-se nos dois espectros. No espectro do complexo aparece uma nova banda com energia mais alta, a cerca de 1550 cm^{-1} , e é atribuída à deformação da mesma ligação para uma molécula de piridazina coordenada. A existência das duas bandas de absorção é devida à amostra estar contaminada com ligando não coordenado. Este dado está de acordo com os resultados obtidos por TGA-DTG. Na figura 5.6 são apresentadas as curvas TGA e DTG para o complexo de crómio, ligando e contra-íão tetrafenilborato de sódio (NaTFB):

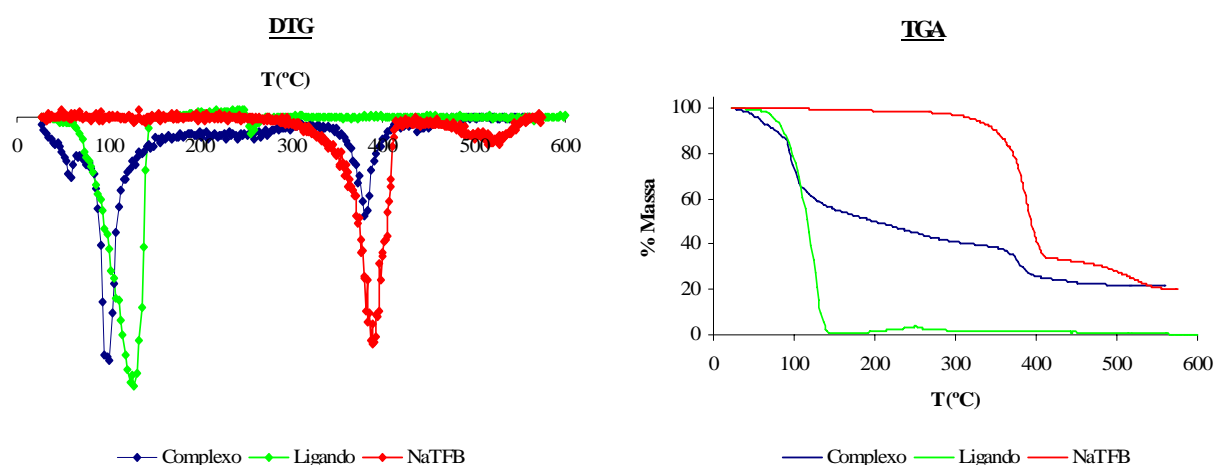


Fig. 5.6: Comparação TGA-DTG do complexo formado, ligando puro e contra-íão (NaTFB)

A curva DTG da amostra em análise exhibe os valores mínimos do ligando e contra-íão. No entanto, a curva TGA mostra uma perda de massa contínua entre os 150 a 300 °C, correspondendo a cerca de 10 % do peso total da amostra. A velocidade desta degradação é constante e por esse motivo não apresenta um pico de DTG definido. Esta variação de massa poderá ser atribuída à decomposição do complexo formado.

No caso do Cr (VI), os resultados da caracterização por FTIR e TGA-DTG mostram que não há formação do complexo. A análise FTIR do composto obtido a partir de Cr (VI) é apresentada na figura 5.7.

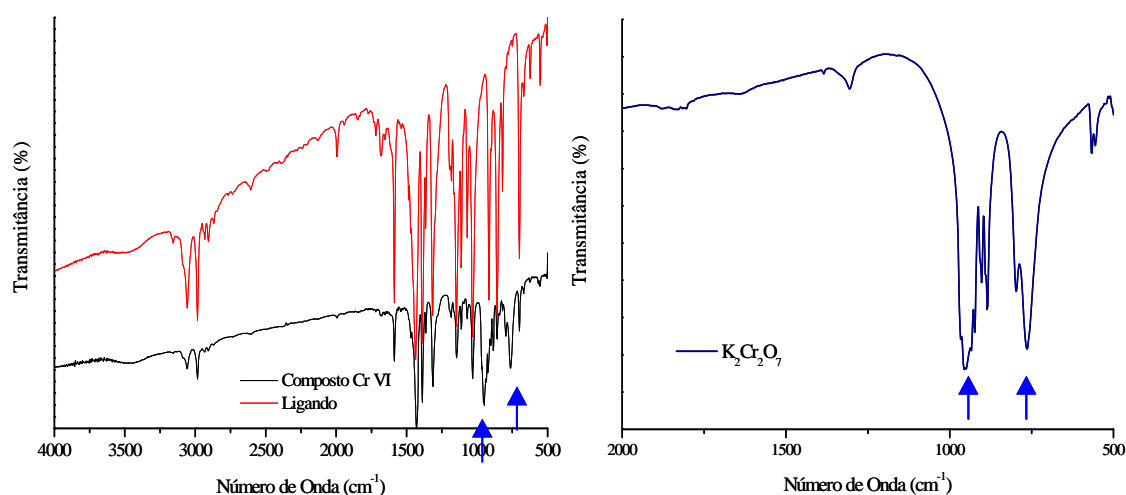


Fig. 5.7: Comparação dos espectros FTIR do ligando 3-cloro-6-etoxipiridazina e do composto obtido. À direita encontra-se o espectro FTIR do dicromato de potássio. As setas indicam as bandas a 950 e 750 cm^{-1} .

Não se observam diferenças significativas na posição e/ou nas intensidades relativas das bandas entre os espectros do ligando e da amostra em análise. As únicas exceções são duas bandas a 950 e 750 cm^{-1} no espectro da amostra, que não são originárias do ligando (assinaladas nos espectros por setas). Para determinar a origem destas bandas, traçou-se o espectro do sal de partida ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), cujo espectro foi incluído na figura 5.7. A análise dos dois espectros sugere que a amostra em análise é uma mistura de dicromato de potássio e ligando, não tendo ocorrido coordenação do metal com o ligando. Estes resultados estão de acordo com os obtidos na análise de TGA-DTG, apresentada na figura 5.8:

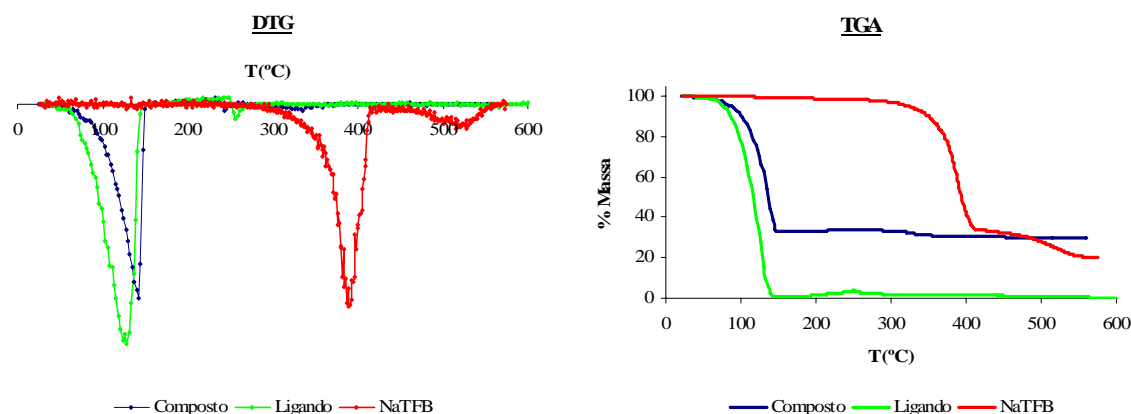


Fig. 5.8: Comparação TGA – DTG do composto formado, ligando puro e contra-íão (NaTFB).

Na análise DTG da mistura, o único pico de degradação observado está próximo do pico de degradação do ligando puro. A curva TGA mostra que há um resíduo inerte de cerca de 35 % massa, o que corresponde ao teor em dicromato de potássio da mistura reaccional inicial. A análise TGA do dicromato de potássio puro revelou que este não sofre variação sensível de massa abaixo dos 500 °C.

Na figura 5.9 apresenta-se o espectro do complexo de ferro obtido por reacção do FeCl_3 com o ligando 3-etoxi-6-cloropiridazina:

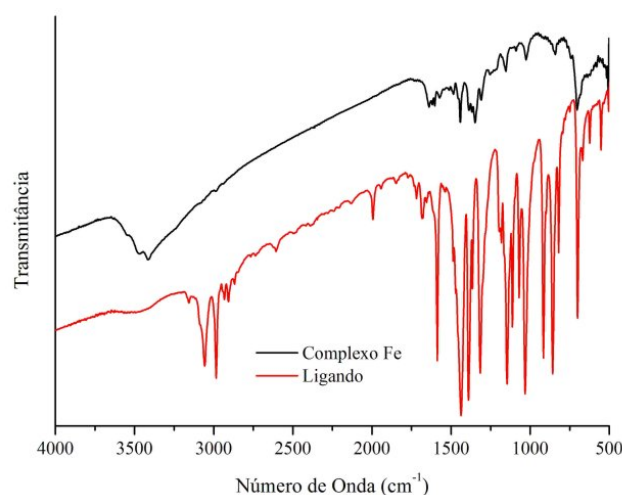


Fig. 5.9: Comparação dos espectros FTIR do ligando 3-etoxi-6-cloropiridazina e do composto obtido.

A definição das bandas de absorção no espectro do complexo não permite analisar a influência da coordenação sobre as energias de vibração do ligando. A banda de absorção a 1585 cm^{-1} atribuída à deformação de estiramento da ligação $\text{C}=\text{N}$ da piridazina não está presente no espectro do complexo, o que é indicativo da coordenação pelo átomo de azoto.

Na figura 5.10 apresentam-se as curvas TGA-DTG obtidas para o complexo de Fe (III):

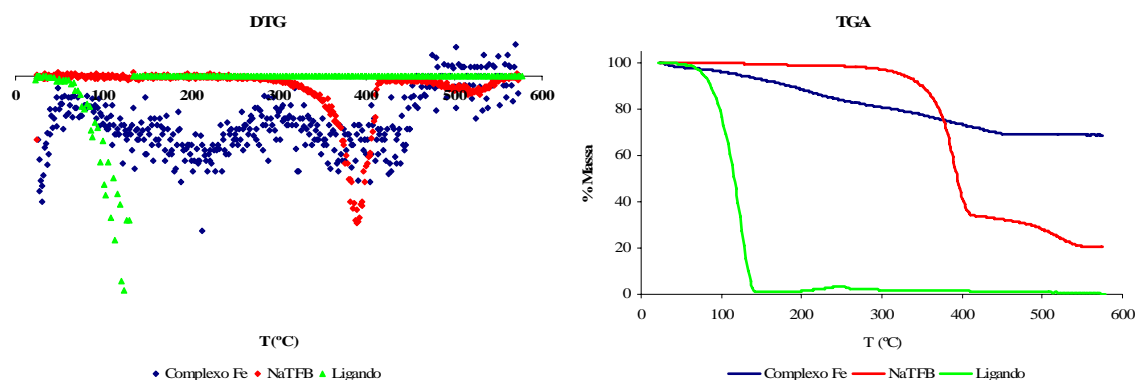


Fig. 5.10: Comparação TGA-DTG do composto formado, ligando puro e contra-íão (NaTFB).

O termograma diferencial obtido para o complexo de Fe (III) é mais difuso que os observados nos compostos anteriores. Este facto deve-se à pequena quantidade de massa degradável presente na amostra (cerca de 30 % da massa total), que leva a que as diferenças de massa registada ao longo da escala de temperatura sejam ampliadas, quando comparadas com as curvas do ligando ou do contra-íão (NaTFB).

Na análise da curva DTG observa-se a presença dos picos atribuídos à decomposição do ligando e do contra-íão puros. A presença do pico correspondente ao ligando indica que há uma quantidade do mesmo que não está coordenado com o Fe (III). Além dos picos do ligando e contra-íão, é visível um máximo de perda de massa à temperatura de 213 °C, que não é atribuível a nenhum dos compostos presentes na mistura reaccional. A este sinal corresponde a uma degradação visível na curva TGA, no intervalo 150 a 300 °C, com uma perda de massa de 12 % da massa total da amostra. Esta temperatura é superior à temperatura de decomposição do ligando puro e é atribuída à decomposição do complexo de ferro coordenado.

Os resultados obtidos na caracterização dos compostos indicam que o Fe (III) e o Cr (III) coordenam com o derivado de piridazina, formando complexos estáveis. O Cr (VI) não coordena com o ligando.

O estudo permitiu perspectivar a viabilidade para a imobilização de complexos metálicos em suportes zeolíticos. No entanto, as estruturas de coordenação poderão ser diferentes entre complexos sintetizados em solução e complexos sintetizados *in-situ*, devido à diferente natureza da conformação ao suporte zeolítico. No âmbito deste trabalho, não há necessidade de

aprofundar o estudo de formação de complexos em solução. A eventualidade da continuação deste estudo deverá passar pela determinação da estrutura dos complexos.

5.3 IMOBILIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE CRÓMIO E FERRO EM ZEÓLITOS NaY E NaX

Nesta secção serão analisados os resultados da síntese *in-situ* de complexos de crómio e ferro nos zeólitos NaY e NaX recolhidos dos estudos de biossorção.

Primeiramente, foram caracterizados os zeólitos recolhidos dos estudos de biossorção. Em seguida apresentam-se os resultados da síntese *in-situ* de complexos de crómio e finalmente apresentam-se os resultados da síntese *in-situ* de complexos de ferro.

5.3.1 Caracterização dos suportes CrNaY 100, CrNaX 100 e FeNaY 100

Os zeólitos CrNaY 100, CrNaX 100 e FeNaY 100 foram os suportes escolhidos para imobilizar complexos de Cr ou Fe. Após serem recolhidos dos estudos de biossorção, os suportes foram calcinados e caracterizados por espectroscopia de infravermelho (FTIR), difracção de raios-X (XRD) e a composição elementar foi determinada por espectroscopia de emissão atómica (ICP-AES).

Os zeólitos mencionados foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho (antes e após calcinação). Todas as amostras apresentam espectros de infravermelho idênticos. A título de exemplo, a análise do sólido CrNaY 100 é apresentada na figura 5.11:

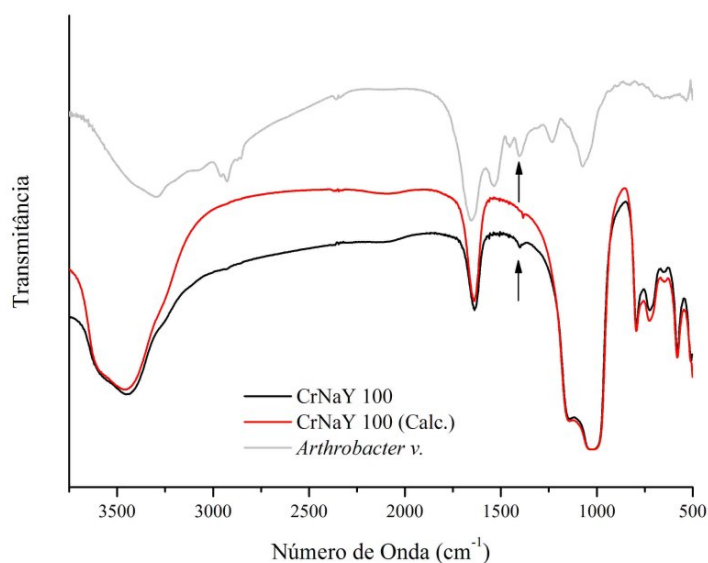


Fig. 5.11: Espectros FTIR do CrNaY 100 antes e após calcinação, e do extracto seco da bactéria *Arthrobacter viscosus*.

A biomassa presente no suporte é evidenciada por uma banda de absorção a 1401 cm^{-1} no espectro dos zeólitos (assinalada por seta na fig. 5.11). A banda referida é visível no espectro do extracto seco da bactéria, recolhido por secagem ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$) de biomassa, após crescimento em placa. A presença da banda a 1401 cm^{-1} é atribuída ao grupo funcional carboxilato (RCOO^-). Os estudos de Omoike *et al.* (2004, 2006) confirmaram a presença da banda a 1401 cm^{-1} em soluções de exopolissacáridos (EPS) de *Bacillus subtilis*, e concluíram igualmente desta ser atribuída ao grupo carboxilato. Comte *et al.* (2006) confirmaram também a existência desta banda em extractos de EPS de lamas activadas recolhidas de diferentes estações de tratamento, e atribuíram esta banda ao mesmo grupo funcional. As restantes bandas de absorção do espectro do *Arthrobacter viscosus* são sobreponíveis ao espectro do CrNaY 100, pelo que, à excepção da banda a 1401 cm^{-1} , não se observam outras bandas não atribuíveis ao zeólito no espectro do suporte combinado biomassa–zeólito.

Nas amostras calcinadas não se observa a presença da banda a 1401 cm^{-1} . A calcinação é eficaz na remoção da biomassa presente nos zeólitos após bioabsorção dos metais crómio e ferro.

A comparação entre os espectros infravermelho dos zeólitos mostra que os ensaios de bioabsorção e posterior calcinação não provocaram desvios ou alargamento das bandas características do zeólito, o que sugere que a estrutura de rede mantém-se inalterada. A análise das amostras por XRD confirma esta observação, como se pode observar na figura 5.12:

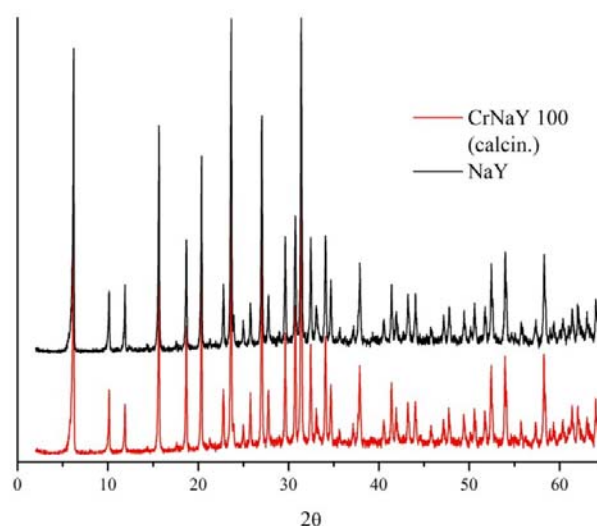


Fig. 5.12: Difractogramas de raios-X do CrNaY 100 calcinado e do NaY comercial.

Não se observam desvios das posições nem variação das intensidades relativas dos picos. Não há registo de aparecimento de novos picos após inclusão de crómio ou ferro na matriz cristalina do zeólito. Este facto está relacionado com o baixo teor dos metais nos suportes, segundo os resultados da análise química dos suportes, apresentada na tabela 5.1:

TABELA 5.1: Análise química elementar efectuada aos suportes ensaiados.

Amostra	%Si	%Al	%Na	%Metal (Cr ou Fe)	Fórmula de Célula Unitária
CrNaX 100	18,0	10,7	7,54	0,19	$\text{Cr}_{0,67}\text{Na}_{60,0}\text{Al}_{73}\text{Si}_{119}\text{O}_{384}$
CrNaY 100	23,5	7,59	5,55	0,14	$\text{Cr}_{0,45}\text{Na}_{40,7}\text{Al}_{49,5}\text{Si}_{142,5}\text{O}_{384}$
FeNaY 100	21,1	7,89	6,06	0,57	$\text{Fe}_{1,9}\text{Na}_{48,5}\text{Al}_{53,8}\text{Si}_{138,2}\text{O}_{384}$

Tal como foi visto no capítulo 4, apesar das concentrações iniciais de metais nas soluções às quais o sistema zeólito–biomassa foi exposto serem iguais, o NaY retém preferencialmente o Fe (III). O zeólito NaX reteve mais crómio do que o zeólito NaY.

5.3.2 Imobilização de complexos de crómio em zeólitos NaY e NaX

Nesta secção descreve-se a imobilização de complexos de crómio via síntese *in-situ* com os ligandos derivados de piridazina, nos zeólitos CrNaY 100 e CrNaX 100.

A síntese *in-situ* foi efectuada em soluções de ligando concentradas (1000 mg_{ligando}/L). A variação da concentração de ligando durante a síntese foi avaliada por espectroscopia de UV. As amostras recolhidas da solução após as 24 horas de reacção apresentavam uma diminuição em 25 % da absorvância da solução inicial, indicando que o ligando se encontrava em excesso. A solução de etanol recuperada da extracção sólido-líquido foi analisada por espectroscopia de UV e a presença de ligando foi detectada, como é possível observar na figura 5.13:

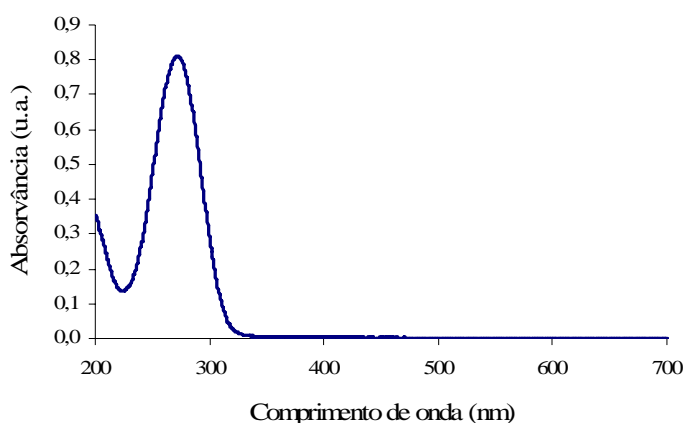


Fig. 5.13: Espectro UV-Vis da solução recolhida da extracção sólido-líquido para a síntese do complexo [Cr-PyMe] no zeólito CrNaY 100.

Não há desvios nos comprimentos de onda de absorvância máxima da molécula de ligando (ver figura 5.2), indicando que as moléculas de ligando removidas por extracção sólido-líquido encontravam-se na forma não-coordenada. Não há presença de complexo de crómio visível no espectro de UV.

Os espectros de infravermelho das amostras de complexos de crómio imobilizados não exibem as bandas atribuíveis à presença de derivados de piridazina. A título de exemplo são apresentados os espectros da amostra de imobilização em CrNaX 100 na figura 5.14:

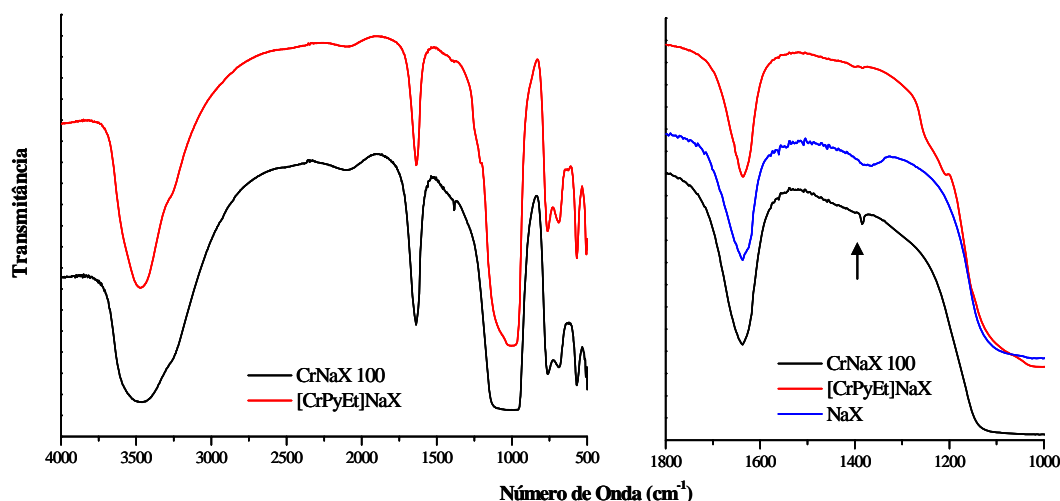


Fig. 5.14: Espectros infravermelho do CrNaX 100, antes e após imobilização de complexos de crômio. À direita, uma aplicação com sobreposição do espectro do NaX. A seta indica a banda a 1385 cm^{-1} .

A baixa quantidade de crômio presente no NaX limita a formação de complexos, pelo que os teores de derivados de piridazina presentes no zeólito sejam baixos. Essa quantidade não será suficiente para que sejam visualizadas bandas no espectro de infravermelho. No entanto, existem pequenas variações nos espectros. A banda a 1385 cm^{-1} foi destacada por exibir alteração de aparência ao longo do processo de imobilização. Esta banda é devida à presença dos cátions de balanço de carga na estrutura zeolítica. No espectro do NaX esta assume uma forma mais alargada do que no posterior CrNaX 100 e é quase imperceptível no espectro do [CrPyEt]NaX. A variação entre o NaX e CrNaX 100 é devida ao abandono dos cátions Na^+ por permuta com o Cr^{3+} e a variação subsequente (no espectro da amostra de imobilização) é devida à imobilização com o ligando PyEt. É ainda visível uma alteração na região entre 1150 e 1250 cm^{-1} , atribuída à presença de complexo na estrutura (Figueiredo *et al.*, 2005).

As restantes regiões do espectro exibem as bandas do zeólito NaX, indicando que este não sofreu alterações estruturais durante o processo de biossorção de Cr (VI) e posterior imobilização de complexos. A análise por XRD confirmou esta observação, tal como se pode observar na figura 5.15:

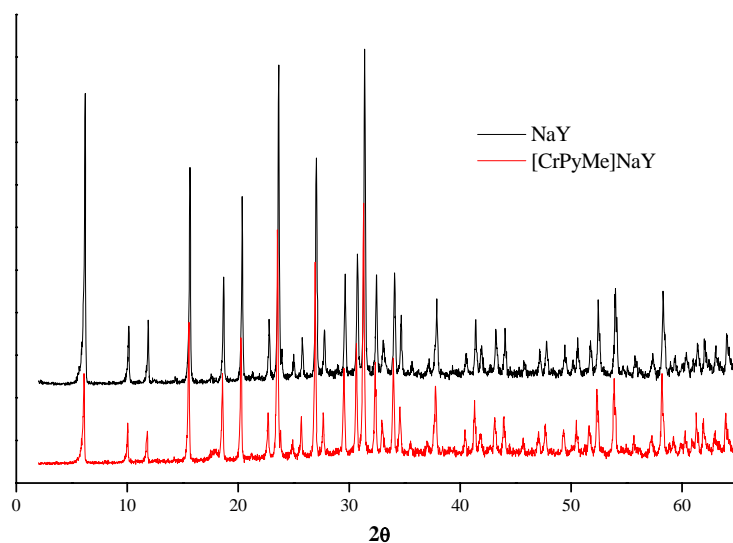


Fig. 5.15: Difractogramas do zeólito NaY e do complexo CrPyMe imobilizado em CrNaY 100.

Não se observam desvios nas posições dos picos e não há ocorrência de novos máximos de difracção.

A técnica de TGA-DTG permitiu quantificar a massa de matéria orgânica introduzida nas amostras com imobilização de complexos de crómio. As curvas TGA-DTG da amostra de imobilização em CrNaX 100 são apresentadas na figura 5.16:

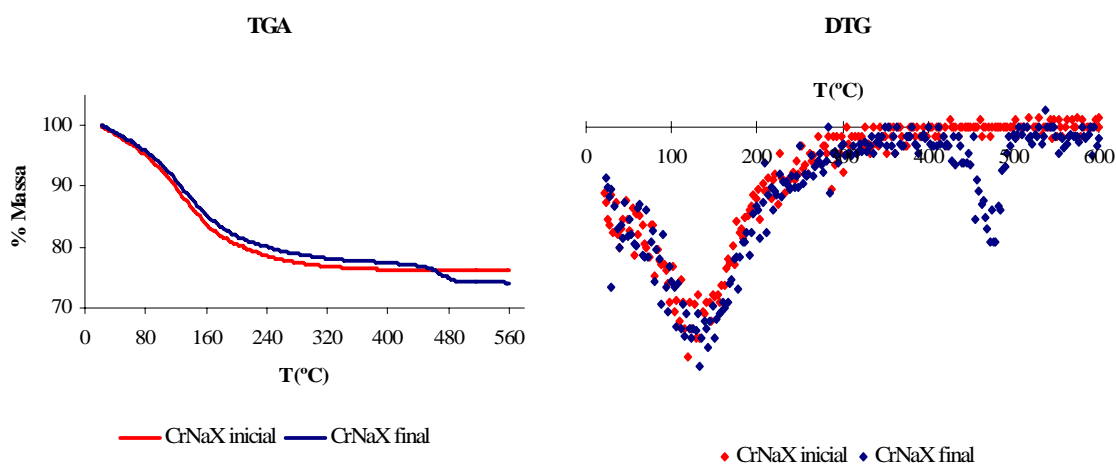
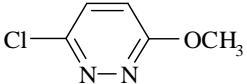
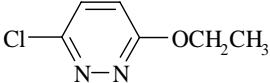
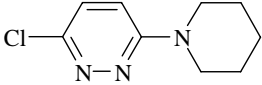


Fig. 5.16: Curvas TGA e DTG obtidas para amostras de CrNaX 100 antes e após imobilização de complexo de crómio.

É visível uma alteração no comportamento termogravimétrico do CrNaX 100 após imobilização do complexo de crómio. Na curva TGA do zeólito CrNaX 100 a perda de massa

total processa-se numa única etapa e é atribuída à libertação das moléculas de água retidas na estrutura. Na amostra com complexo imobilizado é observável uma segunda etapa de perda de massa entre os 400 e 500 °C, correspondendo à degradação do complexo imobilizado. Este fenómeno foi igualmente observado nos estudos de imobilização de complexos de Cr (III) em zeólito NaY por Maurya *et al.* (2004). A tabela 5.2 apresenta as perdas de massa devidas à decomposição do complexo imobilizado nos diferentes suportes, para os vários ligandos utilizados:

TABELA 5.2: Variações de massa e respectivas temperaturas “onset” registadas para a degradação dos complexos de Cr imobilizados nos vários suportes, para os diferentes ligandos.

Ligando	Zeólitos	Massa de complexo (%)	Temperatura “Onset” (°C)
	CrNaY 100	2,7	540
	CrNaY 100	2,0	543
	CrNaX 100	3,0	473
	CrNaY 100	1,0	546

Comparando a imobilização de complexos de crómio no CrNaY 100 observa-se que a quantidade de complexo imobilizado é dependente da dimensão do ligando utilizado. O ligando PyMe forma mais complexo do que os outros ligandos e a sua maior facilidade de difusão na estrutura do zeólito será responsável por este facto. O zeólito CrNaX 100 apresenta maior massa de complexo imobilizado comparativamente ao CrNaY 100 (para o mesmo ligando). O maior teor em Cr deste suporte será o principal motivo para a maior formação de complexo.

A análise por TGA-DTG confirma que as quantidades de complexo imobilizado nos diferentes suportes são baixas, justificando a ausência nos espectros de infravermelho de bandas atribuíveis à existência do complexo imobilizado no zeólito.

A caracterização dos novos materiais foi finalizada com a determinação dos teores em carbono e azoto presentes na matriz por análise elementar. Estes dados foram utilizados para determinar a razão C/N da matéria orgânica inserida no zeólito e para determinar a possível estequiometria do complexo formado. A tabela 5.3 apresenta os teores em carbono, azoto e

crómio de algumas amostras, comparação dos valores de razões C/N com os do ligando puro e estequiometrias Cr:N. Os cálculos efectuados são descritos no anexo 1.

TABELA 5.3: Resultados da análise elementar e comparação de alguns parâmetros para amostras da imobilização de CrPyP e CrPyMe em CrNaY 100.

Amostra	Elemento			Razão C/N amostra	Razão C/N ligando	Proporção molar Cr:N
	% C	% N	% Cr			
[CrPyP]NaY	0,67	0,05	0,14	13,4	2,61	0,75
[CrPyMe]NaY	0,82	0,04		20,5	2,15	0,93

A presença de azoto foi detectada nas amostras seleccionadas, indicando a presença de ligando imobilizado. A comparação das razões C/N mostra que a matéria orgânica inserida no zeólito não é exclusivamente devida ao ligando, havendo um grande excesso de carbono presente, provavelmente devido a moléculas dos vários solventes utilizados no processo e que se encontram adsorvidas.

A proporção molar entre crómio e azoto revelou que não há uma estequiometria definida para os complexos CrPyP e CrPyMe. As proporções molares Cr:N esperadas para uma estequiometria Cr:ligando 1:1 e 1:2 são, respectivamente, de 0,50 e 0,25 para o ligando PyMe e 0,33 e 0,17 para o ligando PyP. A estequiometria Cr:ligando mais provável será de 1:1, com crómio não coordenado presente na rede. A calcinação das amostras de biossorção promove migração do crómio para os sítios do zeólito que são inacessíveis ao ligando, tais como cavidades sodalite e duplos prismas hexagonais (Figueiredo *et al*, 2005).

O estudo de imobilização de complexos de crómio em suportes recolhidos dos ensaios de biossorção revela que a sua recuperação como potenciais catalisadores para reacções em fase líquida é viável.

Foi observada presença de ligando inserido nos zeólitos CrNaY e CrNaX 100, apenas possível por coordenação com o metal. A baixa quantidade de crómio presente nos suportes limita a formação de complexo e, segundo os dados de análise elementar, há crómio que não está acessível ao ligando. O facto da maior quantidade de complexo formado ter ocorrido no zeólito CrNaX 100 apoia este facto. Apesar de ter igualmente uma pequena quantidade de crómio, a disponibilidade dos catiões Cr^{3+} é maior neste suporte. Os locais de permuta que são inacessíveis ao ligando estão preenchidos pela maior quantidade de catiões Na^+ deste zeólito, levando a que os catiões de Cr^{3+} permutem preferencialmente com os catiões Na^+ mais externos na estrutura.

Os catalisadores formados necessitam ainda de serem testados para a oxidação do fenol, o que seria o passo seguinte deste estudo. Seria ainda interessante avaliar a imobilização de complexos em suportes com maior teor em crómio.

5.3.3 Imobilização de complexos de Fe em zeólitos NaY

A variação de concentração de ligando durante a síntese *in-situ* dos complexos foi inferior à verificada para os suportes com crómio. A comparação dos espectros UV-Vis das soluções iniciais e finais revelou uma diminuição da absorvância máxima em 20 %.

Os espectros UV-Vis das soluções de extracção sólido-líquido são apresentados na figura 5.17:

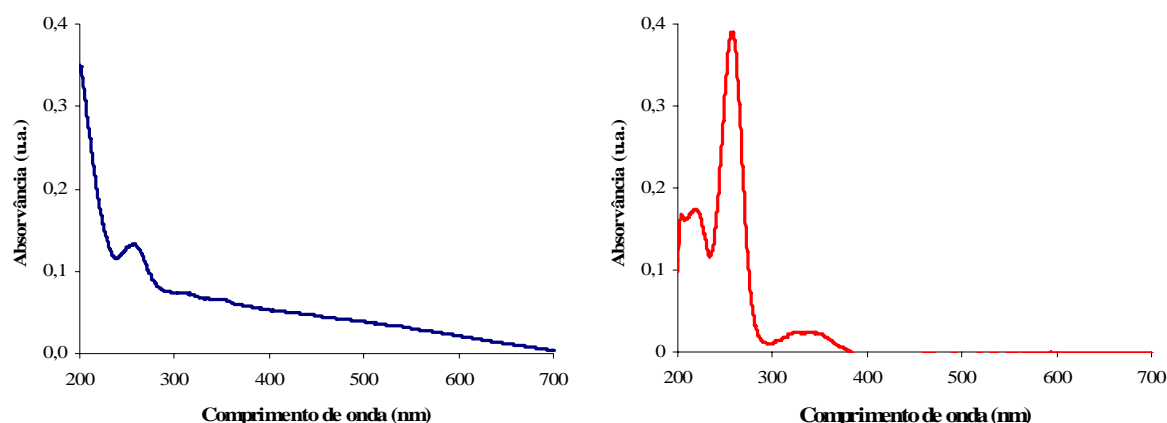


Fig 5.17: Espectros UV-Vis das soluções de extracção da síntese *in-situ* de complexos de Fe-PyEt (à esquerda) e de Fe-PyP (à direita).

A quantidade de ligando PyEt extraído é reduzida. No caso do ligando PyP a quantidade presente na solução de extracção é superior à do ligando anterior. As quantidades de ligando extraído são inferiores às que foram verificadas para a imobilização de complexos de crómio, sugerindo que a formação de complexos de ferro foi mais extensa. A maior quantidade de metal presente na matriz zeolítica é o motivo principal para esta ocorrência.

Os espectros de infravermelho das duas amostras de imobilização apenas apresentam as bandas atribuíveis ao zeólito, como demonstra a figura 5.18:

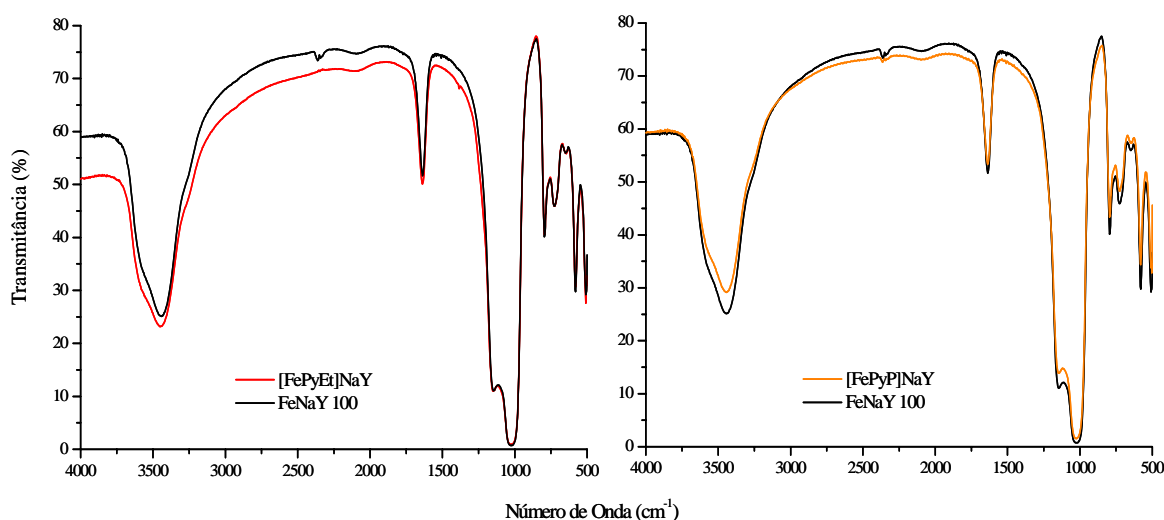


Fig. 5.18: Espectros de infravermelho do complexo [FePyEt]NaY (à esquerda) e [FePyP]NaY (à direita), comparados com o zeólito FeNaY 100.

Os espectros das amostras permitem ainda observar que as bandas do zeólito não aparecem deslocadas ou com a sua forma modificada, indicando que a estrutura cristalina não sofre alterações durante a imobilização dos complexos. A análise por XRD confirma que a estrutura não sofre alterações durante o processo. Os difractogramas das amostras de imobilização de complexos de ferro são apresentados na figura 5.21:

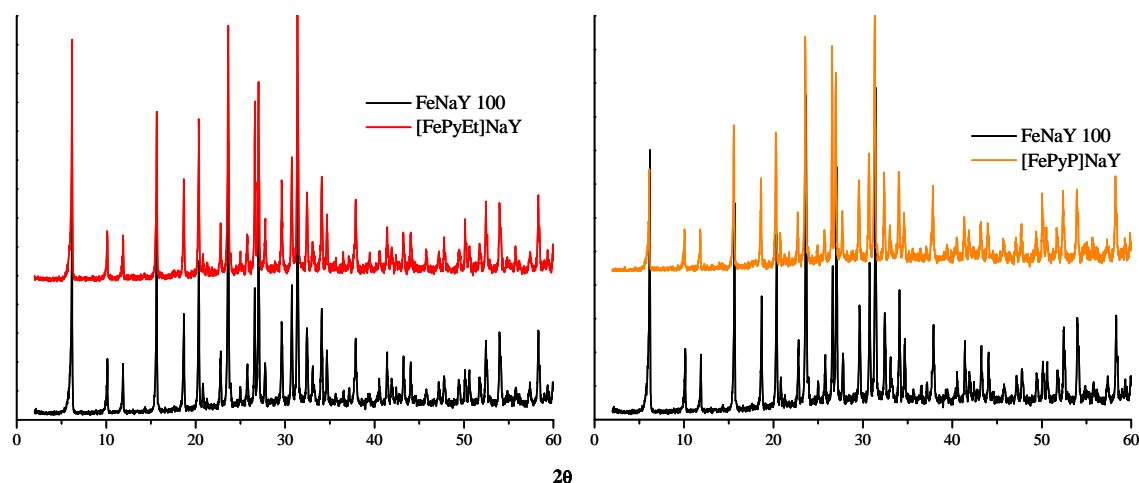


Fig. 5.19: Comparação dos difractogramas dos complexos [FePyEt]NaY (à esquerda) e [FePyP]NaY (à direita) com o zeólito FeNaY 100.

Tal como ocorreu na imobilização de complexos de crómio, os difractogramas não apresentam desvios das posições dos picos e não há aparecimento de novos planos de difracção. A determinação da razão Si/Al de rede originou os valores de 2,81 para o [FePyEt]NaY e 2,74 para o [FePyP]NaY, valores muito próximos da razão Si/Al de 2,70 do zeólito FeNaY 100.

A análise por TGA-DTG revelou um comportamento idêntico ao observado para a imobilização de complexos de crómio. Tal como nos anteriores, há alteração do padrão de decomposição térmica das amostras após imobilização. Como exemplo são apresentadas na figura 5.20 as curvas TGA-DTG da amostra de imobilização do complexo de FePyP no zeólito NaY.

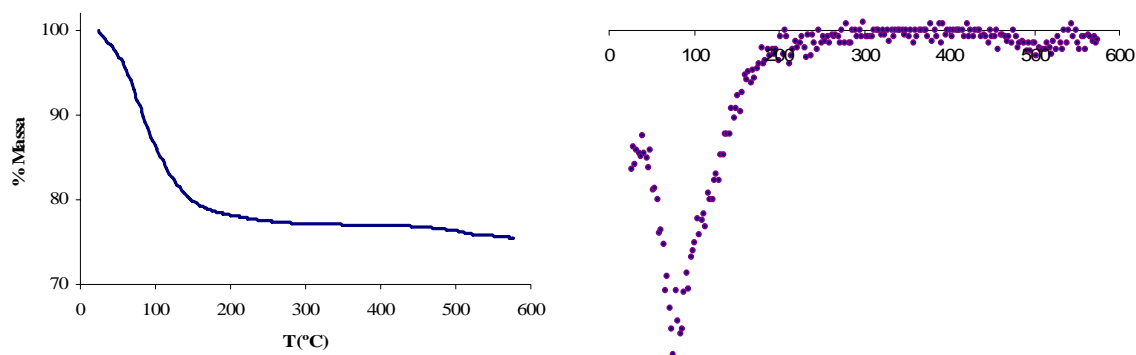
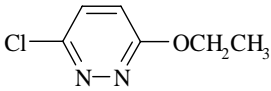
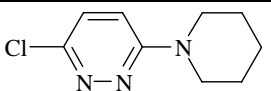


Fig. 5.20: Curvas TGA-DTG obtidas para o complexo [FePyP]NaY.

A tabela 5.4 apresenta as variações de massa devidas à decomposição dos complexos e respectivas temperaturas “onset”.

TABELA 5.4: Variações de massa e respectivas temperaturas “onset” registadas para a degradação dos complexos de Fe imobilizados nos vários suportes, para os diferentes ligandos.

Ligando	Zeólito	Massa de complexo (%)	Temperatura “Onset” (°C)
	FeNaY 100	1,3	510
		1,6	510

As temperaturas “onset” de degradação são ligeiramente inferiores à dos complexos de Cr com ligandos homólogos, podendo este facto dever-se à diferente natureza dos complexos de cada metal. Este suporte (FeNaY 100) favorece a formação de complexo de Fe com o ligando

PyP, ao contrário dos suportes com crómio. A maior quantidade de ferro presente no suporte poderá compensar a menor difusibilidade deste ligando no suporte.

Para finalizar a caracterização dos complexos foram determinados os teores de carbono e azoto dos complexos imobilizados. Os cálculos efectuados são descritos no anexo 2. A Tabela 5.5 apresenta os resultados dessa determinação:

TABELA 5.5: Resultados da análise elementar e comparação de alguns parâmetros para as amostras da imobilização dos complexos FePyEt e FePyP em zeólito FeNaY 100.

Amostra	Elemento			Razão C/N amostra	Razão C/N ligando	Proporção molar Fe:N
	% C	% N	% Fe			
[FePyEt]NaY	0,65	0,22	0,57	2,95	2,57	0,66
[FePyP]NaY	0,74	0,27		2,74	2,61	0,52

A razão C/N obtida para as duas amostras é muito próxima das razões C/N dos ligandos respectivos, o que indica que a matéria orgânica inserida no zeólito corresponderá unicamente à presença de moléculas de ligando coordenadas com o ferro.

Para avaliar a estequiometria dos complexos de ferro imobilizados é necessário considerar previamente as propriedades intrínsecas dos cátions Fe^{3+} quando presentes em matrizes zeolíticas. Estes cátions apresentam facilidade de formarem agregados (“clusters”), em que dois ou mais iões interagem magneticamente, segundo os trabalhos de Zhilinskaya *et al.* (2003) e Wloch *et al.* Por esse facto propuseram-se diferentes estruturas para estequiometrias dos complexos de Fe, as quais são apresentadas no diagrama da figura 5.21:

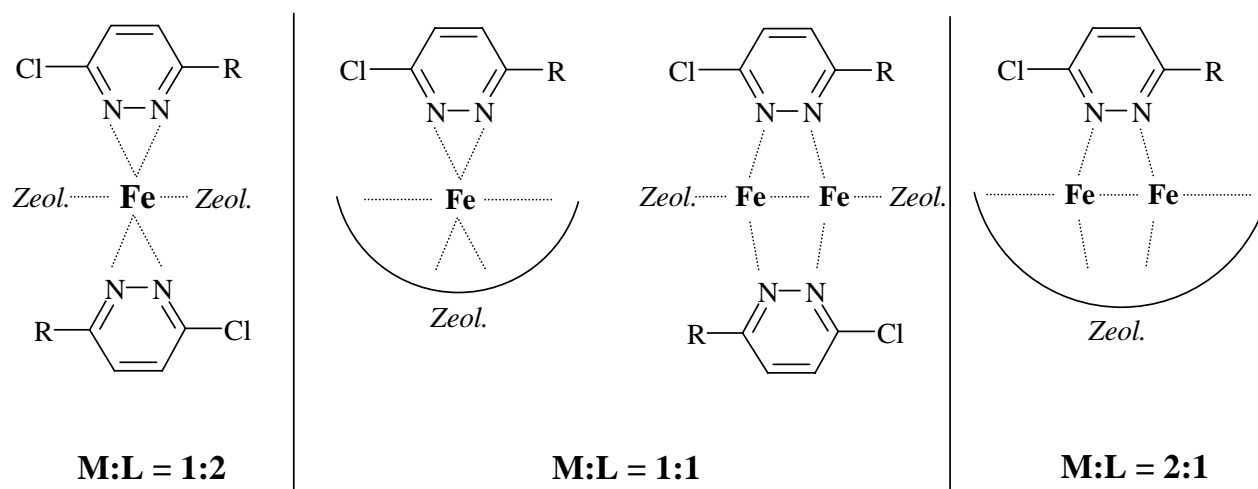
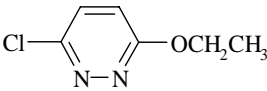
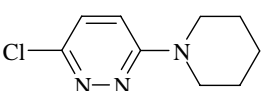


Fig. 5.21: Estruturas possíveis para as diferentes estequiometrias de coordenação Fe:Ligando.

A Tabela 5.6 apresenta os valores de razões molares Fe:N para as diferentes estequiometrias propostas para cada ligando e compara-as com as obtidas por análise elementar (apresentadas na tabela 5.5).

Tabela 5.6: Comparação entre as razões molares Fe:N para as diferentes estequiometrias propostas e as obtidas por análise elementar.

Ligando	Estequiometria Metal:Ligando			Razão Fe:N obtida
	1:2	1:1	2:1	
	0,25	0,50	1	0,66
	0,167	0,333	0,667	0,52

Tendo em consideração que nem todo o metal se encontra disponível para coordenar com os ligandos, as razões molares Fe:N apontam para uma estequiometria metal:ligando de 1:1. No caso do ligando PyEt a razão Fe:N obtida (0,66) está próxima da razão de 0,5 correspondente à estequiometria 1:1, admitindo ligeiro excesso de ferro. No caso do ligando PyP, a razão Fe:N obtida (0,52) encontra-se entre as correspondentes a uma estequiometria 1:1 e 2:1. Será possível que ambas coexistam, com maior predominância da estequiometria 1:1 (novamente admitindo o excesso de metal). A existência da estequiometria 2:1 será plausível dada a grande dimensão da molécula de ligando.

O estudo de imobilização de complexos de ferro em zeólito FeNaY demonstrou que este suporte pode ser reutilizado como potencial catalisador para reacções em fase líquida. Apesar de apresentar um teor de Fe superior, a quantidade de complexo formado é semelhante à quantidade de complexo de crómio formado para o ligando PyEt. No entanto o ligando PyP apresenta maior facilidade de coordenação com o ferro.

Tal como foi comentado anteriormente para os complexos de crómio, será igualmente interessante avaliar o desempenho catalítico dos catalisadores de ferro preparados neste capítulo.

CAPÍTULO 6

ESTUDOS DE CATÁLISE EM FASE GASOSA

CAP. 6 ENSAIOS DE CATÁLISE EM FASE GASOSA

Esta secção apresenta os estudos de oxidação catalítica do 1,2–diclorobenzeno por parte dos zeólitos recuperados da bio sorção do Cr (VI). Estes estudos foram realizados pelo *Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique*, da Universidade de Poitiers, França. O estudo detalhado é apresentado em Figueiredo *et al.* (2006).

O estudo pretendeu fundar as bases para trabalhos mais avançados sobre oxidação catalítica de compostos orgânicos voláteis (VOC's) com base em zeólitos recuperados de processos de bio sorção. Os resultados experimentais foram incluídos nesta tese por demonstrarem que os suportes recolhidos da bio sorção podem efectivamente ser reutilizáveis como catalisadores.

Para o efeito, ensaiaram-se os catalisadores NaY e NaX e os zeólitos CrNaY 50, CrNaX 50 e CrNaX 100 na oxidação do 1,2–diclorobenzeno. Os principais produtos da reacção foram CO₂, CO e HCl. Não se detectou formação de Cl₂ ou de benzenos policlorados.

O desempenho de cada catalisador foi medido em termos de conversão total de 1,2–diclorobenzeno e da conversão do mesmo em CO₂. A selectividade para CO₂ foi determinada como a fracção convertida para CO₂ sobre a conversão total do 1,2–diclorobenzeno.

TABELA 6.1: Conversão total e conversão para CO₂ da oxidação do 1,2–diclorobenzeno, catalizada pelos diferentes suportes zeolíticos.

Catalisador	Conversão do 1,2–diclorobenzeno				Selectividade para CO ₂ (%)	
	Conversão Total (%)		Conversão para CO ₂ (%)			
	5 min.	4 h.	5 min.	4 h.	5 min.	4 h.
NaY	32,0	30,0	24,0	22,0	75,0	73,0
NaX	55,0	30,5	33,0	15,3	60,0	50,0
CrNaY 50	47,5	47,0	37,5	37,0	79,0	79,0
CrNaX 50	60,0	35,5	40,0	23,5	67,0	66,0
CrNaX 100	99,5	38,5	93,0	34,5	93,5	89,5

Iniciando a interpretação do desempenho catalítico pelos catalisadores NaY e NaX, observam-se diferenças no comportamento catalítico de ambos, apesar de serem estruturas zeolíticas idênticas. O NaX consegue a maior conversão inicial (55 % contra 32 % do NaY), mas a desactivação é notória para este catalisador, ao passo que o NaY mantém-se estável (não

desactiva). Após 4 horas de reacção, não há diferenças aparentes entre o desempenho do NaY e NaX na conversão total, que é da ordem dos 30 %. No entanto, a conversão para CO₂ ao fim de 4 horas é superior para o NaY, que não perde selectividade para o CO₂ ao longo da reacção (cerca de 75 %), ao passo que no NaX a selectividade decresce de 60 % para 50 %.

A desactivação observada no NaX pode ser devida à substituição de sódio por centros protónicos. Pinard *et al.* (2004) constataram este facto na oxidação catalítica de diclorometano com zeólitos NaX e NaY. Os autores referem que os hidrocarbonetos clorados adsorvem ao zeólito por atracção electrostática simultânea dos átomos de oxigénio e sódio presentes na rede com os átomos de hidrogénio e cloro dos hidrocarbonetos clorados, respectivamente. A perda de actividade no NaX deve-se à formação de agregados de NaCl, diminuindo a força de adsorção dos centros básicos (Figueiredo *et al.*, 2006).

A inclusão de crómio na estrutura zeolítica alterou de forma evidente o desempenho dos catalisadores em termos da conversão total e da selectividade para CO₂. Em termos de actividade do catalisador, a presença do crómio não altera o seu comportamento. O fenómeno de desactivação observado no NaX é novamente observado para os zeólitos CrNaX 50 e CrNaX 100, ao passo que o CrNaY 50 não desactiva ao longo das 4 horas de reacção, tal como o NaY.

Quer no caso do CrNaY 50 quer no caso do CrNaX 50, há um grande aumento da conversão inicial e conversão em CO₂. Nos zeólitos NaY e CrNaY 50, a inclusão de crómio melhorou a conversão total de 30 % para cerca de 47 % e a conversão a CO₂ aumentou de 22 % para 37 %. O catalisador manteve-se estável ao longo das 4 horas de reacção, não se observando perda de actividade. O CrNaY 50 foi o catalisador para o qual se observou maior conversão de 1,2-diclorobenzeno ao fim de 4 horas de reacção, com 47 %.

Comparando os zeólitos NaX e CrNaX 50, observa-se que a presença do crómio aumenta as conversões totais e em CO₂, e confere ainda um ligeiro aumento da selectividade em CO₂ (67 % contra 60 %, para a selectividade inicial). Apesar da desactivação ocorrer em ambos, não há perda de selectividade para o CO₂ com a inclusão do crómio. A selectividade registada para o CrNaX 50 manteve-se constante a 67 % ao longo das 4 horas de reacção, ao passo que para o NaX, esta decresce de 60 % para 50 %. O efeito da concentração de Cr é ainda possível de ser avaliado na série homóloga NaX – CrNaX 50 – CrNaX 100. O CrNaX 100 consegue conversões superiores aos anteriores, sendo que a conversão total inicial é de quase 100 %. A desactivação

do catalisador é mais notória neste zeólito, com uma queda da conversão total dos 99,5 % para 38,5 % no final da reacção. No entanto, a selectividade para o CO_2 é elevada e mantém-se praticamente constante ao longo do tempo de reacção (93,5 % para 89,5 %).

Apesar de serem apenas estudos prévios, os resultados aqui apresentados demonstram que a inclusão do crómio nos zeólitos NaY ou NaX melhorou significativamente a capacidade de conversão do 1,2-diclorobenzeno. A conversão em CO_2 é igualmente melhorada e a selectividade para CO_2 aumenta. Para os zeólitos baseados em NaX, a presença do crómio torna a selectividade constante ao longo da reacção.

Em suma, os zeólitos CrNaY 50 e CrNaX 100 foram os que registaram maiores conversões do 1,2-diclorobenzeno. O CrNaX 100 seria o mais indicado para tempos de reacção inferiores a 4 horas, antes de ocorrer desactivação, e em termos de produção de CO_2 , o CrNaY 50 revela-se um catalisador mais estável.

Em termos de perspectivas de trabalho futuro seria interessante estudar séries homólogas do NaY e NaX, à semelhança do que foi efectuado com a série NaX – CrNaX 50 – CrNaX 100. Desta forma seria possível observar em que medida a variação da concentração de centros metálicos afecta a conversão do 1,2-diclorobenzeno e a selectividade em CO_2 . Seria também interessante conduzir um estudo idêntico para os zeólitos permutados com ferro.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÃO

CAP. 7 CONCLUSÃO

Nesta secção será feito um resumo das várias conclusões obtidas ao longo deste trabalho. O resumo é apresentado de forma contínua, de modo a apresentar ligação entre as diferentes áreas científicas abordadas em cada capítulo.

A principal conclusão do estudo de remoção do crómio é que a actividade biológica da bactéria *Arthrobacter viscosus* permite a inclusão de crómio na estrutura dos zeólitos NaY e NaX. A acção da bactéria reduz o Cr (VI) a estados de oxidação mais baixos, permitindo assim que os zeólitos fixem crómio por uma via indirecta. No entanto, há dúvidas acerca do estado de oxidação deste metal quando permutado no zeólito, sendo o estado mais provável o Cr (III), por ser o mais estável e por ser catiónico em solução, o que permitiria a permuta no zeólito. Os valores de *uptake* mais elevados obtidos pelos sistemas bactéria–zeólito foram de cerca de 5 mg_{Cr}/g_{zeólito}, obtidos com o zeólito NaX.

A aplicação dos modelos de equilíbrio para a adsorção de Langmuir e Freundlich na interpretação dos resultados permitiu observar que o processo de remoção de Cr (VI) pelo sistema *Arthrobacter viscosus*–zeólito (NaY ou NaX) se assemelha a uma adsorção.

A modificação superficial do NaY por via alcalina demonstrou que o ataque promove uma alteração estrutural no zeólito, com variação no parâmetro de malha e na razão Si/Al. O tempo de contacto do zeólito com a solução de hidróxido de sódio é um factor relevante na degradação da estrutura, mesmo à temperatura ambiente. O ataque induz perda de silício da rede, podendo eventualmente formar mesoporos na estrutura do zeólito. Os efeitos da modificação superficial na remoção de Cr (VI) por parte do sistema bactéria–zeólito modificado não são evidentes. O sistema baseado no zeólito mais degradado mostrou um desempenho inferior ao NaY inalterado (em termos de remoções e *uptakes*). O zeólito moderadamente degradado contribuiu para uma melhoria do desempenho, quando comparado com o NaY inalterado. O *uptake* máximo aumentou significativamente de cerca de 5 mg_{Cr}/g_{NaY} (NaY inalterado) para 18 mg_{Cr}/g_{NaY} para o zeólito modificado NaY_B.

A diferença de desempenho dos diferentes zeólitos estudados não é facilmente interpretada. A variação do pH promovida por estes zeólitos é superior ao dos zeólitos comerciais (NaY e NaX), conduzindo o pH para valores mais alcalinos. Os valores de pH das soluções de crómio ficam acima do intervalo que se assume ideal para ocorrer redução, com a

excepção das soluções mais concentradas. Este facto permite explicar o motivo pelo qual as soluções de concentração intermédia exibem valores de *uptake* inferiores aos obtidos para o NaY inalterado, ao passo que as soluções mais concentradas exibiram *uptakes* muito superiores.

A respeito da remoção de Fe (III), era previsível que o sistema bactéria-zeólito removesse eficazmente este ião, dado que ambos os componentes do sistema exibem por si só capacidade de captura deste ião. O *uptake* máximo obtido pelo sistema foi de 52,2 mg_{Fe}/g_{zeólito}, a partir de uma solução com concentração inicial de 500 mg_{Fe}/L. Os estudos de aplicação dos modelos de equilíbrio de adsorção mostram que para baixas concentrações iniciais de ferro (até 25 mg_{Fe}/L), a remoção é semelhante a uma adsorção, mas as soluções mais concentradas desviam-se dessa tendência. Este facto é devido à predominância da permuta iónica realizada pelo zeólito nas concentrações mais elevadas.

Os suportes zeolíticos recolhidos dos ensaios de remoção de crómio e ferro mantiveram a integridade estrutural ao longo do processo, tal como foi confirmado por XRD e FTIR. A análise química dos suportes confirmou a presença dos metais nas estruturas zeolíticas. Foi possível obter catalisadores para reacções em fase líquida a partir destes suportes, utilizando o método da síntese *in-situ*. As análises por TGA-DTG realizadas às amostras de imobilização de complexos mostram existência de complexos de crómio ou ferro imobilizados no NaY. As quantidades de complexo imobilizado são relativamente baixas, na ordem de 1 a 3% em massa. Todos os ligandos ensaiados demonstraram capacidade de coordenar com o crómio e com o ferro inseridos na rede do zeólito. O estudo seguinte passaria pela avaliação do desempenho catalítico destes materiais na reacção de oxidação do fenol.

O trabalho experimental foi complementado pelo estudo do desempenho catalítico da suportes sólidos com crómio (sem tratamento) numa reacção de oxidação em fase gasosa. Para a molécula estudada, o 1,2-diclorobenzeno, quer o NaY quer o NaX demonstram actividade catalítica. O NaY é o catalisador mais estável, uma vez que não perde actividade ao longo do tempo de reacção (4 horas). O NaX desactiva, mas consegue uma conversão inicial superior ao NaY. A inclusão de crómio na rede zeolítica não anula a desactivação do NaX, mas melhora significativamente a conversão e de selectividade em CO₂ deste zeólito. A conversão e selectividade em CO₂ são também melhoradas pela inclusão de crómio na rede do zeólito NaY. Os zeólitos CrNaY 50 e CrNaX 100 apresentaram os melhores desempenhos de actividade e selectividade em CO₂.

Os resultados dos estudos de catálise demonstram que há viabilidade na reutilização catalítica das matrizes zeolíticas provenientes de um sistema de remoção de metais pesados em solução aquosa.

Estes resultados suscitam ainda interesse no desenvolvimento de trabalhos futuros, quer no sentido de melhorar o desempenho do sistema bactéria-zeólito na remoção de outros metais pesados, quer na melhoria do desempenho de remoção de Cr (VI), que se revelou mais problemático. Uma forma de melhorar o sistema já foi abordada com o estudo de modificação superficial do NaY, mas será necessária uma melhor caracterização dos materiais modificados a fim de compreender melhor os mecanismos pelos quais a remoção do Cr (VI) foi beneficiada.

Em termos de estudos catalíticos, tanto o campo da catálise em fase líquida como da catálise em fase aquosa oferecem margem para estudos posteriores. Os catalisadores para fase líquida desenvolvidos neste trabalho necessitam de ser testados. A oxidação catalítica do fenol foi a reacção em vista no desenvolvimento destes catalisadores, pelo que será interessante explorar esta via. Finalmente, para a catálise em fase gasosa, será necessário utilizar um maior número de zeólitos com crómio, de forma a compreender melhor o desempenho catalítico deste metal suportado em NaY ou em NaX. Os catalisadores contendo ferro não foram testados no âmbito desta tese e será igualmente interessante observar o desempenho destes catalisadores na mesma reacção.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- Agrawal**, A., Kumar, V., Pandey, B.D., (2006), *Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review*, Vol. 27, 99 – 130, Taylor and Francis Group.
- Ahalya**, N., Kanamadi, R.D., Ramachandra, T.V., (2005), *Electronic Journal of Biotechnology*, Vol. 8, No. 3 – December 2005, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso – Chile.
- Arends**, I.W.C.E., Sheldon, R.A., (2001), *Applied Catalysis A: General*, Vol. 212, 175 – 187, Elsevier.
- Atoguchi**, T., Kanougi, T., (2004a), *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 222, 253 – 257, Elsevier.
- Atoguchi**, T., Kanougi, T., Yamamoto, T., Yao, S., (2004b), *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 220, 183 – 187, Elsevier.
- Babel**, S., Kurniawan, T.A., (2003), *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B97, 219 – 243, Elsevier.
- Bağ**, H., Türker, A.R., Lale, M., Tunçeli, A., (2000), *Talanta*, Vol. 51, 895 – 902, Elsevier.
- Bailey**, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M., Adrian, D., (1999), *Water Research*, Vol. 33, No. 11, 2469 – 2479, Elsevier.
- Bard**, A.J., (1985), “**Standard Potentials In Aqueous Solution**”, Marcel Dekker Inc., N. York, USA, 453 – 461.
- Brandt**, C.D., Plieger, P.G., Kelly, R.J., de Geest, D.J., Kennepohl, D.K., Iremonger, S.S., Brooker, S., (2004), *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 357, 4265 – 4272, Elsevier.
- Cavaleiro**, A.M.V., (2004), “**Química Inorgânica Básica**”, 3ª Edição, Universidade de Aveiro Edições, Aveiro, Portugal.
- Čejka**, J., van Bekkum, H., (2005), “**Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects**”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 157, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
- Cherif**, L., El-Berrichi, F-Z., Bengueddach, A., Tounge, P., Fraissard, J., (2003), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, Vol. 220, 83 – 89, Elsevier.
- Comte**, S., Guibaud, G., Baudu, M., (2006), *Process Biochemistry*, Vol. 41, 815 – 823, Elsevier.
- Cooney**, D.O., (1999), “**Adsorption Design for Wastewater**”, 39 – 46, Lewis Publishers.
- Corma**, A., (1995), *Chemical Reviews*, Vol. 95, 559 – 614, ACS Publishers.
- Corma**, A., Garcia, H., (2004), *European Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 2004, 1143 – 1164, Wiley Interscience.
- Costa**, F.N.A., (2006), “**Imobilização de Complexos de Coordenação em Aluminossilicatos Porosos**”, Tese de Mestrado, Universidade do Minho, Braga.
- Cundy**, C.S., Cox, P.A., (2003), *Chemical Reviews*, Vol. 103, 663 – 701, ACS Publishers.

Dreschel, S.M., Kaminski, R.C.K., Nakagaki, S., Wypych, F., (2004), *Journal of Colloidal and Interface Science*, Vol. 277, 138 – 145, Elsevier.

Edgehill, R.U., (1996), *Water Research*, Vol. 30, No. 2, 357 – 363, Elsevier.

Figueiredo, H., Neves, I.C., Quintelas, C., Tavares, T., Raposo, M.M.M., Fonseca, A.M., (2005), *Studies In Surface Science And Catalysis*, Vol. 158; 1073 – 1080, Elsevier.

Figueiredo, H., Neves, I.C., Quintelas, C., Tavares, T., Taralunga, M., Mijoin, J., Magnoux, P., (2006), *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 66, 274 – 280, Elsevier.

Figueiredo, J.L., Ribeiro, F.R., (1989), **“Catálise Heterogênea”**, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal.

Gavrilescu, M., (2004), *Engineering in Life Sciences*, Vol. 4, Issue 3, 219 – 232, Wiley Interscience.

Ghiaci, M., Kia, R., Abbaspur, A., Seyedeyn-Azad, F., (2004), *Separation and Purification Technology*, Vol. 40, 285 – 295, Elsevier.

Godlenska-Żylkiewick, B., (2006), *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol. 384, 114 – 123, Springer-Verlag.

Guisnet, M., Ribeiro, F.R., (2004), **“Zeólitos: Um Nanomundo ao Serviço da Catálise”**, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal, 48 – 49.

Hatakeyama, T., Quinn, F.X., (1994), **“Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science”**, John Wiley & Sons, Chichester, United Kingdom.

IUPAC, (1992), **“Chemical Safety Matters”**, Cambridge University Press, England, 178 – 181.

Jacob, C.R., Varkey, S.P., Ratsanamy, P.; (1998), *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 22, 465 – 474, Elsevier.

Jenkins, R., **“X-ray Techniques: Overview”**, in Meyers, R.A, (ed), (2000), *“Encyclopedia of Analytical Chemistry”*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, United Kingdom.

Kalabegishvili, T.L., Tsibakhashvili, N.Y., Holman, H.Y., (2003), *Environmental Science & Technology*, Vol. 37, 4678 – 4684, ACS Publishers.

Kratochvil, D., Volesky, B., (1998), *Trends in Biotechnology*, Vol. 16, 291 – 300, Elsevier.

Krishnamoorthy, S., Rivas, J.A., Amiridis, M.D., (2000), *Journal of Catalysis*, Vol. 193, 264 – 272, Academic Press.

Kroschwitz, J.I., (1990), **“Polymers – Polymer Characterization and Analysis”**, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA.

Kušić, H., Koprivanac, N., Locke, B.R., (2005), *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B125, 190 – 200, Elsevier.

Lambert, J.B., Shurvell, H.F., Lightner, D.A., Cooks, R.G., (1998), **“Organic Structural Spectroscopy”**, Prentice-Hall, New Jersey, USA, 226 – 239.

Lameiras, S.R.V., (2002), **“Desenvolvimento de Biossorventes em Suportes Monolíticos e em Zeólitos Naturais”**, Tese de Mestrado, Universidade do Minho, Braga.

Le Cloirec, P., Andrès, Y., Faur-Brasquet, C., Gérente, C., (2003), *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, Vol. 2, 177 – 192, Kluwer Academic Publishers.

Lentys, A., Lercher, J.A., “**Techniques of Zeolite Characterization**”, in van Bekkum, H., Flanigen, E.M., Jacobs, P.A., Jansen, J.C., (2001), “**Introduction to Zeolite Science and Practice**”, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.

Lin, Z., Zhu, Y., Kalabegishvili, T.L., Tsibakhashvili, Y., Holman, H.Y., (2006), *Materials Science and Engineering C*, Vol. 26, 610 - 612, Elsevier.

López, E., Ramos, I., Sanromán, M^a.A., (2003), *Journal of Food Engineering*, Vol. 60, 463 – 467, Elsevier.

Maurya, M.R., Titinchi, S.J.J., Chand, S. (2002), *Applied Catalysis A: General*, Vol. 228, 177 – 187, Elsevier.

Maurya, M.R., Titinchi, S.J.J., Chand, S. (2004), *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 214, 257 – 264, Elsevier.

Mavrov, V., Erwe, T., Chmiel, H., (2004), *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, Vol. 4, 147 – 155, Kluwer Academic Publishers.

Meyers, R.A., (2000), “**Encyclopedia of Analytical Chemistry**”, John Wiley & Sons, Chichester.

Mier, M.V., Callejas, R.L., Gehr, R., Cisneros, B.E.J., Alvarez, P.J.J., (2001), *Water Research*, Vol. 35, 373 – 378, Elsevier.

Mohan, D., Pittman Jr., C.U., (2006), *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B137, 762 – 811, Elsevier.

Mozgawa, M., (2000), *Journal of Molecular Structure*, Vol. 555, 299 – 304, Elsevier.

Neamțu, M., Zaharia, C., Catrinescu, C., Yediler, A., Macoveanu, M., Kettrup, A., (2004), *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 48, 287 – 294, Elsevier.

Norton, R.N., Apel, W.A., Thompson, V.S., Sheridan, P.P., (2006), *BMC Microbiology*, Vol. 6:5 (25 Jan. 2006), BioMed Central Ltd.

O’Loughlin, E.J., Sims, G.K., Traina, S., (1999), *Biodegradation*, Vol. 10, 93 – 104, Kluwer Academic Publishers.

Oliveira, R., (1995), “**Processos de Separação em Engenharia Biológica**”, Dep. de Engenharia Biológica, Universidade do Minho, Braga.

Omoike, A., Chorover, J., (2004), *Biomacromolecules*, Vol. 5, 1219 – 1230, ACS publishers.

Omoike, A., Chorover, J., (2006), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 70, 827 – 838, Elsevier.

Pagnanelli, F., Papini, M.P., Toro, L., Trifoni, M., Vegliò, F., (2000), *Environmental Science and Catalysis*, Vol. 34, 2773 – 2778, ACS Publishers.

Paris, D., Blondeau, R., (1999), *Water Research*, Vol. 33, 947 – 950, Elsevier.

Pescarmona, P.P., (2003), “**An Exploration of Silsesquioxanes and Zeolites using High – Speed Experimentation**”, Tese de Doutorado, Technische Universiteit Delft, Holanda.

Pinard, L., Magnoux, P., Ayrault, P., Guisnet, M., (2004), *Journal of Catalysis*, Vol. 221, 662 – 665, Elsevier.

Puzon, G.J., Roberts, A.G., Kramer, D.M., Xun, L., (2005), *Environmental Science and Technology*, Vol. 39, 2811 – 2817, ACS Publishers.

Quintelas, C., (2002), “**Recuperação e reutilização de metais pesados**”, Tese de Mestrado, Universidade do Minho, Braga.

Quintelas, C., Fernandes, B., Castro, J., Figueiredo, H., Tavares, T., (2007), “**Biosorption of Cr (VI) by a *Bacillus coagulans* biofilm supported on granular activated carbon (GAC)**”, *Chemical Engineering Journal*. (*in press*).

Reger, D., Goode, S., Mercer, E., (1997), “**Química: Princípios e Aplicações**”, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.

Sansone, E.B., Lunn, G., (1990), “**Destruction of Hazardous Chemicals in the Laboratory**”, John Wiley & Sons, Chichester.

Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., (1996), “**Fundamentals of Analytical Chemistry**”, 7th Edition, Saunders College Publishing.

Stuart, B., (1997), “**Biological Applications of Infrared Spectroscopy**”, 147 – 148. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, United Kingdom.

Tsezos, M., Remoudaki, E., Angelatou, V., (1997), *Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Physiology*, Vol. 118, 481 – 487, Elsevier.

Tsibakhashvili, N.Y., Mosulishvili, L.M., Kalabegishvili, T.L., Kirkesali, E.I., Frontasyeva, M.V., Pomyakushina, E.V., Pavlov, S.S., Holman, H.-Y.N., (2004), *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 259, 527 – 531, Kluwer Academic Publishers.

Tsitsishvili, G.V., Andronikashvili, T.G., Kirov, G.N., Filizova, L.D., (1992), “**Natural Zeolites**”, Ellis Horwood Limited, Chichester, England.

van Bekkum, H., Flanigen, E.M., Jansen, J.C., (1991), “**Introduction to Zeolite Science and Practice**”, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, The Netherlands.

Veglió, F.Beolchini, F., Gasbarro, A., (1997), *Process Biochemistry*, Vol. 32, 99 – 105, Elsevier.

Volesky, B., (2004), “**Sorption and Biosorption**”, B.V. Sorbex, Inc., St. Lambert, Quebec, Canada.

Wingenfelder, U., Nowack, B., Furrer, G., Schulin, R., (2005), *Water Research*, Vol. 39, 3287 – 3297, Elsevier.

Wloch, E., Sulikowski, B., Dula, R., Serwica, E.M., (1996), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 115, 257 – 265, Elsevier.

Zhilinskaya, E.A., Delahay, G., Mauvezin, M., Coq, B., Aboukaïs, A., (2003), *Langmuir*, Vol. 19, 3596 – 3602, ACS Publishers.

ANEXOS

ANEXO 1 – Cálculo das proporções molares Cr:N para as amostras de imobilização dos complexos CrPyP e CrPyMe em zeólito CrNaY 100.

O cálculo das proporções molares Cr:N foi referida na secção 5.3.2. O cálculo foi realizado em 2 passos.

Passo 1: Determinação do número de moles de crómio presente no zeólito CrNaY 100.

A quantificação do crómio presente no suporte CrNaY 100 por ICP-AES permitiu-nos saber o teor do metal em percentagem. A percentagem de metal é dada pela relação das massas m tal que

$$\%_{metal} = \frac{m_{metal}}{m_{amostra}} \times 100\% \quad (\text{eq. A1})$$

Sabendo que

$$m_{metal} = n_{metal} \times M_{metal} \quad (\text{eq. A2})$$

em que M_{metal} representa a massa atómica do metal, a determinação do número de moles do mesmo a partir da respectiva percentagem é feita substituindo na equação A1:

$$\%_{metal} = \frac{n_{metal} \times M_{metal}}{m_{amostra}} \times 100\% \Leftrightarrow n_{metal} = \frac{\%_{metal}}{100\%} \times \frac{m_{amostra}}{M_{metal}} \quad (\text{eq. A3})$$

O teor de crómio no suporte CrNaY 100 é de 0,14 % (ver tabela 5.1). Para uma base de cálculo de 1 g de suporte CrNaY 100, segundo a equação A3, temos

$$\begin{aligned} n_{Cr} &= \frac{\%_{Cr}}{100\%} \times \frac{m_{CrNaY100}}{M_{Cr}} \\ \Leftrightarrow n_{Cr} &= \frac{0,14\%}{100\%} \times \frac{1\text{ g}}{51,996\text{ g.mol}^{-1}} \\ \Leftrightarrow n_{Cr} &= 2,60 \times 10^{-5}\text{ mol} \end{aligned}$$

Passo 2: Determinação do número de moles de azoto

O número de moles de azoto obtém-se de forma análoga ao efectuado para o crómio, segundo a equação

$$n_N = \frac{\%N}{100\%} \times \frac{m_{amostra}}{M_N} \quad (\text{eq. A4})$$

Para uma base de cálculo de 1 g de amostra, e sabendo que M_N é de $14,007 \text{ g.mol}^{-1}$, temos as seguintes moles de azoto por cada ligando:

Ligando PyP ($\%N = 0,05\%$)

$$\Leftrightarrow n_N = \frac{0,05\%}{100\%} \times \frac{1 \text{ g}}{14,007 \text{ g.mol}^{-1}}$$

$$\Leftrightarrow n_N = 3,57 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Ligando PyMe ($\%N = 0,04\%$)

$$\Leftrightarrow n_N = \frac{0,04\%}{100\%} \times \frac{1 \text{ g}}{14,007 \text{ g.mol}^{-1}}$$

$$\Leftrightarrow n_N = 2,86 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

As razões molares Cr:N são de 0,75 para a amostra de imobilização do complexo CrPyP e de 0,94 para o complexo CrPyMe.

ANEXO 2 – Cálculo das proporções molares Fe:N para as amostras de imobilização dos complexos FePyP e FePyEt em zeólito FeNaY 100.

O cálculo das proporções molares Fe:N foi referida na secção 5.3.3. O cálculo foi realizado em 2 passos.

Passo 1: Determinação do número de moles de ferro presente no zeólito FeNaY 100.

A quantificação do ferro presente no suporte FeNaY 100 por ICP-AES permitiu-nos saber o teor do metal em percentagem. O número de moles é obtido de forma análoga à efectuada para o crómio, tal que

$$n_{Fe} = \frac{\%Fe}{100\%} \times \frac{m_{FeNaY100}}{M_{Fe}} \quad (\text{eq. A5})$$

Sabendo que M_{Fe} é $55,845 \text{ g.mol}^{-1}$ e que a percentagem de ferro no suporte é de 0,57% (ver tabela 5.1), temos

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow n_{Fe} &= \frac{0,57\%}{100\%} \times \frac{1 \text{ g}}{55,845 \text{ g.mol}^{-1}} \\ \Leftrightarrow n_{Fe} &= 1,02 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

Passo 2: Determinação do número de moles de azoto

O número de moles de azoto obtém-se de forma análoga ao efectuado para o ferro, segundo a equação A4

Para uma base de cálculo de 1 g de amostra, e sabendo que M_N é de $14,007 \text{ g.mol}^{-1}$, temos as seguintes moles de azoto por cada ligando:

$$\begin{aligned} &\text{Ligando PyP } (\%N = 0,27\%) \\ \Leftrightarrow n_N &= \frac{0,27\%}{100\%} \times \frac{1 \text{ g}}{14,007 \text{ g.mol}^{-1}} \\ \Leftrightarrow n_N &= 1,93 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\text{Ligando PyEt } (\%N = 0,22\%) \\ \Leftrightarrow n_N &= \frac{0,22\%}{100\%} \times \frac{1 \text{ g}}{14,007 \text{ g.mol}^{-1}} \\ \Leftrightarrow n_N &= 1,57 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

As razões molares Fe:N são de 0,52 para a amostra de imobilização do complexo FePyP e de 0,66 para o complexo FePyEt.